



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт
фундаментального
образования**

**Л. Г. МАЛЫШЕВ
А. А. ПОВЗНЕР**

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ КУРСА ФИЗИКИ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Л. Г. Малышев, А. А. Повзнер

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ КУРСА ФИЗИКИ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов инженерно-технических
специальностей

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 539.1:536(075.8)
ББК 22.36я73+22.317я73
М20

Рецензенты:

кафедра математических и естественно-научных дисциплин (МЕН) РГППУ
(завкафедрой доц., канд. физ.-мат. наук С. В. Анахов);
проф., д-р физ.-мат. наук И. Г. Коршунов (УрГГУ)

Научный редактор — проф., д-р физ.-мат. наук А. В. Мелких

Малышев, Л. Г.
М20 Избранные главы курса физики. Молекулярная физика и термодинамика : учебное пособие / Л. Г. Малышев, А. А. Повзнер ; Мин-во науки и высш. обр. РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. — 192 с.

ISBN 978-5-7996-2988-5

Учебное пособие «Избранные главы курса физики. Молекулярная физика и термодинамика» предназначено для студентов УрФУ, обучающихся на физических и инженерно-физических направлениях подготовки, изучающих курс общей физики в соответствии с рабочей программой курса «Общая физика» и образовательными стандартами. Учебное пособие содержит изложение материала лекций, обсуждение основных физических законов и соотношений. Изложение материала сопровождается подробным анализом и решением большого числа задач и примеров. Использование студентами учебного пособия позволит улучшить уровень их подготовки по разделу курса «Физика».

Библиогр.: 4 назв. Рис. 76.

УДК 539.1:536(075.8)
ББК 22.36я73+22.317я73

Учебное издание

Малышев Леонид Григорьевич, **Повзнер** Александр Александрович

**ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ КУРСА ФИЗИКИ.
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА**

Редактор Н. П. Кубыщенко
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 19.02.2020. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Цифровая печать.
Усл. печ. л. 11,2. Уч.-изд. л. 8,3. Тираж 30 экз. Заказ 20.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ, 620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41. E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4. Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06. <http://print.urfu.ru>

ISBN 978-5-7996-2988-5

© Уральский федеральный
университет, 2020

Введение

В этом пособии рассматриваются системы, состоящие из *колоссального* числа N атомов и молекул. Что понимать под этим определением? С математической точки зрения это означает, что $\ln N \gg 1$, а с точки зрения физической принято считать, что $N \sim N_A$, где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро, равное количеству молекул в моле вещества. Такие системы называются *макроскопическими* (или *макросистемами*), и окружающие нас тела образуют *макромир*. Такие системы являются предметом изучения двух совершенно разных разделов физики: *молекулярной (статистической) физики и термодинамики*.

Термодинамика — наука *аксиоматическая*. Она не рассматривает особенности строения вещества, ее не интересует природа теплоты. В основе ее выводов лежат так называемые *начала термодинамики*, которые представляют собой обобщение всех известных опытных фактов.

В основе молекулярной физики лежат представления об атомном (молекулярном) строении вещества. Она связывает понятие теплоты с хаотичным движением частиц, образующих тело (такое движение называется *тепловым*). Молекулярная физика объясняет поведение макросистемы на основе статистических методов, которые оперируют *средними значениями* физических величин.

Методы молекулярной физики и термодинамики отличаются радикально, но в итоге они позволяют получить полную картину поведения макросистем.

Глава 1. Макроскопические системы

1.1. Тепловое движение

Движение окружающих нас макроскопических тел происходит упорядоченно и описывается известными *динамическими* законами механики. По-иному обстоит дело с поведением микрочастиц, образующих эти тела. Казалось бы, их поведение также можно описать динамическими законами. Но для этого нам пришлось бы использовать такое количество уравнений, представить которое просто невозможно (даже если бы частицы подчинялись классическим законам и мы знали начальные положения и скорости всех частиц). Это означает, что макросистемы характеризуются свойствами, которые мы не можем описать законами механики. Поведение микрочастиц имеет качественно новую особенность — их движение является *хаотическим* и его закономерности носят *статистический* характер. Такое движение микрочастиц называется *тепловым*, оно характеризует внутреннее состояние макросистемы (и это его важное свойство) и заставляет макросистему «забывать» свое начальное состояние (своеобразный «склероз» макросистем).

Рассмотрим простой пример. В сосуд с водой поместим кристалл медного купороса (начальное состояние 1 на рис. 1.1). С течением времени кристалл растворяется, постепенно меняя цвет жидкости, и в итоге она окрашивается равномерно по всему объему сосуда. Если при повторении опыта поместить кри-

сталл в другое место (начальное состояние 2), конечный результат будет тем же.

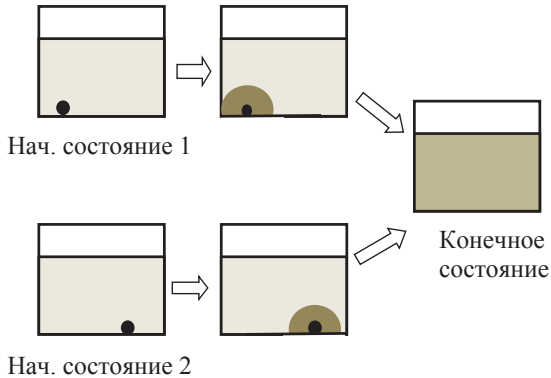


Рис. 1.1

Таким образом, если система предоставлена самой себе, ее конечное состояние не зависит от начального состояния макросистемы. Конечное состояние системы в этом случае является *равновесным*.

1.2. Макроскопические параметры

Поведение частиц системы, находящейся в равновесном состоянии, не зависит от начальных условий, поэтому классические законы, которым подчиняется движение отдельных частиц, теряют всякий смысл. Для описания макросистем используют небольшое количество величин, получивших название *макроскопических (или термодинамических) параметров состояния* и описывающих состояние макросистемы *в целом*.

Одним из них является *объем* V , занимаемый системой. Важную роль играет *плотность* ρ вещества, характеризующая мас-

су вещества в единице объема. Диапазон значений плотности очень широк (см. таблицу).

Вещество	ρ , кг/м ³
Вещество атомного ядра	10^{17}
Вещество в центре звезд	10^8
Золото	$1,93 \cdot 10^4$
Алюминий	$2,7 \cdot 10^3$
Вода	10^3
Жидкий водород	$0,07 \cdot 10^3$
Воздух вблизи поверхности Земли	1,2
Воздух на высоте 20 км	$9 \cdot 10^{-2}$
Искусственный вакуум (наивысший)	10^{-13}
Межзвездная среда	10^{-20}
Межгалактическое пространство	10^{-26}

Еще один параметр состояния — *давление p* . Это скалярная величина, численно равная силе, действующей со стороны жидкости или газа на единицу поверхности стенки сосуда. В системе СИ давление измеряется в *паскалях* (Па): $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$. Применяются и внесистемные единицы:

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па},$$

$$1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,013 \text{ бар},$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,3 \text{ Па}.$$

Сила давления возникает в результате беспорядочных ударов молекул о стенки сосуда. Отметим при этом, что в состоянии равновесия давление газа или жидкости не меняется, а это означает, что столкновения носят характер упругого удара, так как в противном случае эти соударения сопровождались бы потерями механической энергии, что привело бы к нарушению равновесности состояния.

Важнейшим параметром состояния является *температура T* макросистемы. Она характеризует степень *нагретости* системы и пропорциональна *средней кинетической энергии* $\langle \varepsilon_k \rangle$ поступа-

тельного движения одной молекулы: $T \sim \langle \varepsilon_k \rangle$. Это соотношение обычно записывают в виде следующего равенства:

$$\begin{aligned}\langle \varepsilon_k \rangle &= \frac{3}{2} kT, \\ \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle &= \frac{3}{2} kT,\end{aligned}\tag{1.1}$$

где m — масса молекулы, v — ее скорость, k — постоянная Больцмана, равная

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

В этом равенстве размерность температуры T — *кельвин* (К).

Определенная таким образом температура (ее называют *абсолютной*) не может быть отрицательной, поскольку $\langle \varepsilon_k \rangle \geq 0$, поэтому шкала Кельвина начинается со значения $T = 0$, которое называется *абсолютным нулем* температуры. При этой температуре прекращается тепловое движение молекул. Это не означает, однако, что движение вообще исчезает. В этой области действуют законы квантовой механики, согласно которым движение невозможно остановить, даже понизив температуру до абсолютного нуля. Так, в частности, сохранится движение электронов в атоме.

Для оценки интенсивности теплового движения молекул вводят параметр $\langle v \rangle_{\text{KB}}$, получивший название *средней квадратичной скорости*, который определяется из равенства (1.1):

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT,\tag{1.2}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m},$$

$$\langle v_{\text{KB}} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.\tag{1.3}$$

Для газов при комнатной температуре эта скорость имеет величину порядка 10^3 м/с и определяется массой молекул газа: для водорода $\langle v_{\text{KB}} \rangle \approx 2 \cdot 10^3$ м/с, для кислорода — около 470 м/с.

Наряду со шкалой Кельвина применяются и иные шкалы. Широко используется *шкала Цельсия*. Температура t , определяемая по этой шкале в *градусах Цельсия* ($^{\circ}\text{C}$), связана с абсолютной температурой T простой линейной зависимостью

$$T = t + 273,16. \quad (1.4)$$

Любопытная история связана с голландским физиком Д. Фаренгейтом, который в 1714 году придумал свой термометр и сам же его откалибровал. За нуль градусов он принял температуру замерзания жидкой смеси, состоящей из льда, нашатыря и поваренной соли. В то время эта смесь имела самую низкую температуру замерзания. Температуре таящего льда он приписал значение 32°F , а температура человеческого тела оказалась равной 96°F . В Англии и США эту шкалу используют до сих пор. Связь между шкалами имеет вид

$$n^{\circ}\text{C} = n\text{K} - 273 = (1,8n + 32)^{\circ}\text{F}. \quad (1.5)$$

На рис. 1.2 изображены шкалы Фаренгейта (F), Цельсия (C) и Кельвина (K) с указанными на них характерными точками.

Возможные значения температуры вещества лежат в интервале от практически абсолютного нуля (так называемые гелиевые температуры) до сотен миллионов градусов при протекании термоядерных реакций:

Температура кипения жидкого гелия	4,2 К
Температура кипения жидкого кислорода	-183°C
Температура плавления льда	0°C
Температура кипения воды	100°C
Температура плавления лития	181°C
Температура плавления углерода	3500°C
Ионизация газов	$\sim 10^5\text{ К}$
Термоядерные реакции	$\sim 10^9\text{ К}$

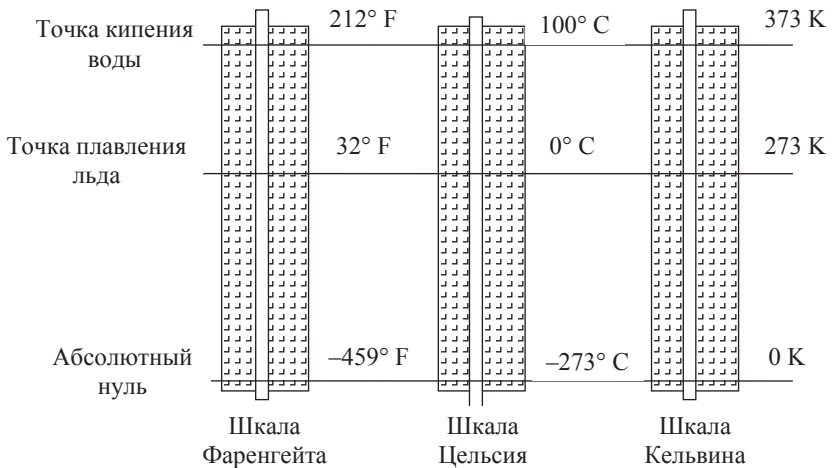


Рис. 1.2

Равновесному состоянию соответствуют параметры состояния, имеющие одно и то же постоянное значение во всех частях макросистемы при стационарных внешних условиях. Если систему каким-либо образом вывести из этого состояния и предоставить самой себе, она с течением времени вернется в равновесное состояние. Этот процесс характеризуется *временем релаксации* τ , которое, строго говоря, имеет различные значения для разных параметров состояния. Процесс установления равновесного давления в газе, занимающем объем с линейными размерами 1 м, происходит за время порядка 10^{-3} с, тогда как выравнивание температуры в различных его частях занимает гораздо большее время (около 10^4 с). Поэтому в качестве времени релаксации выбирают то, в течение которого происходит выравнивание самого «медленного» параметра состояния.

Для равновесных состояний справедлив постулат о самонезрушимости равновесного состояния: *если система находится в равновесном состоянии и предоставлена самой себе, она будет находиться в нем сколь угодно долго.*

Следует, однако, иметь в виду, что любой параметр состояния описывает состояние макросистемы лишь с точностью до *флуктуаций*. Флуктуации — это случайные отклонения от среднего значения какой-либо измеряемой физической величины. В равновесном состоянии флуктуации очень малы, поэтому параметры характеризуют макросостояние системы с высокой точностью.

Так, например, флуктуации давления газа, содержащего 10^{19} молекул и находящегося в равновесном состоянии, составляют по теоретическим оценкам величину порядка $10^{-10} \%$! Подтвердить это значение экспериментально не представляется возможным.

1.3. Уравнение состояния

Макроскопические параметры связаны между собой, и уравнение, описывающее эту зависимость, носит название *уравнения состояния*. Получим его для *идеального газа* — газа, молекулы которого не взаимодействуют друг с другом на расстоянии. При этом будем считать, что объем, занимаемый газом, значительно больше суммарного объема молекул газа.

Поскольку молекулы газа находятся в хаотичном движении, можно воспользоваться приближением (весьма грубым), согласно которому все частицы, находящиеся в единичном объеме, движутся только вдоль осей x , y и z . Таким образом, допустим, вдоль оси x движется $n/3$ молекул (n — концентрация молекул), из которых одна половина летит в положительном направлении, а вторая — в отрицательном. Следовательно, в одну сторону движется $n/6$ молекул.

Учитывая, что скорости молекул отличаются по величине, воспользуемся еще одним приближением. Будем считать, что малая часть Δn_1 молекул обладает скоростями, практически рав-

ными v_1 ; Δn_2 молекул имеет скорости, практически равные v_2 , и т. д. Ясно, что

$$\sum_i \Delta n_i = n,$$

где Δn_i — число молекул, имеющих скорость v_i .

И вот теперь рассмотрим молекулы из этой группы, летящие в положительном направлении оси x , которую мы направим перпендикулярно стенке сосуда (рис. 1.3).

На площадку ΔS этой стенки за время Δt попадут молекулы, находящиеся в объеме цилиндра с площадью основания ΔS и высотой $v_i \Delta t$, и их число $\Delta \xi_i$ можно представить как

$$\Delta \xi_i = \frac{1}{6} \Delta n_i v_i \Delta t \Delta S.$$

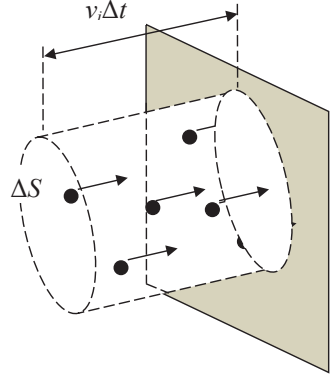


Рис. 1.3

Тогда число столкновений с единичной площадкой в единицу времени будет равно

$$\xi_i = \frac{\Delta \xi_i}{\Delta t \Delta S} = \frac{1}{6} \Delta n_i v_i. \quad (1.6)$$

С учетом всех групп молекул получим

$$\xi = \sum_i \xi_i = \frac{1}{6} \sum_i \Delta n_i v_i = \frac{1}{6} \sum_i \Delta n_i v_i \frac{n}{n} = \frac{1}{6} n \sum_i \frac{\Delta n_i v_i}{n} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle, \quad (1.7)$$

где $\langle v \rangle$ — средняя скорость молекул.

Итак, мы нашли *частоту столкновений* молекул газа с единицей поверхности стенки сосуда. Несмотря на весьма грубую модель, которая использовалась при расчетах, результат оказался неплохим — точный расчет меняет только числовой коэффициент (вместо $1/6$ получается $1/4$).

Рассмотрим 1 моль азота, находящийся в сосуде объемом 1 м^3 при комнатной температуре. При этом $n = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Согласно формуле (1.3) средняя скорость молекул азота имеет величину $\langle v \rangle \approx 5 \cdot 10^2 \text{ м/с}$, тогда

$$\xi = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \approx 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Определим давление, которое газ оказывает на стенки сосуда в результате их бомбардировки молекулами газа. Воспользуемся нашей моделью и рассмотрим молекулу i -й группы, летящую к стенке со скоростью v_i . В результате упругого столкновения ее импульс изменяет направление на противоположное, и его приращение Δp по модулю будет равно

$$\Delta p = 2mv_i. \quad (1.8)$$

Импульс, передаваемый при этом стенке, будет иметь ту же величину, поэтому импульс p_i , получаемый единицей поверхности стенки в единицу времени молекулами этой группы, будет равен

$$p_i = 2mv_i\xi_i = \frac{1}{3}mv_i^2\Delta n_i. \quad (1.9)$$

Суммируя группы молекул и вспоминая второй закон Ньютона, получим давление газа на стенку сосуда:

$$p = \sum_i p_i = \frac{1}{3}m \sum_i v_i^2 \Delta n_i = \frac{1}{3}nm \sum_i \frac{v_i^2 \Delta n_i}{n} = \frac{1}{3}nm \langle v^2 \rangle.$$

Введем величину $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$, которую назовем *средней кинетической энергией поступательного движения*, приходящейся на одну молекулу газа:

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle, \quad (1.10)$$

тогда выражение (1.10) принимает вид

$$p = \frac{2}{3}n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle. \quad (1.11)$$

Оно называется *основным кинетическим уравнением теории газов*. Из него следует, что давление определяется *только поступательным* движением молекул.

С учетом уравнения (1.1) соотношение (1.11) принимает вид

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_k \rangle = nkT, \quad (1.12)$$

которое называют *уравнением состояния идеального газа*.

Из этого уравнения получается еще одно — *уравнение Менделеева — Клапейрона*. Делается это так:

$$p = \frac{N}{V} kT, \quad (1.13)$$

$$pV = \frac{N}{N_A} N_A kT,$$

$$pV = \nu RT. \quad (1.14)$$

При проведении этих преобразований мы учли, что $n = N/V$, $\nu = N/N_A$ — количество вещества, $R = kN_A = 8,31$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная.

Из уравнения Менделеева — Клапейрона вытекает ряд важных законов.

Согласно *закону Авогадро* в одинаковых объемах различных газов, имеющих одинаковые температуру и давление, содержится равное число молекул. Его справедливость подтверждается уравнением (1.13), из которого следует, что

$$N = \frac{pV}{kT} = \text{const}. \quad (1.15)$$

Из того же уравнения следует, что один моль любого газа ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$) при нормальных условиях ($p = 10^5$ Па, $T = 273$ К) занимает объем $V = 22,4$ л.

Уравнение Менделеева — Клапейрона подтверждает *закон Дальтона*, согласно которому давление смеси газов определяет-

ся суммой парциальных давлений газов, образующих эту смесь. Действительно, если записать для каждого компонента этой смеси уравнение (1.14), а затем сложить их, получим

$$\begin{aligned}
 p_1 V &= \nu_1 RT, \\
 p_2 V &= \nu_2 RT, \\
 &\dots + \\
 p_n V &= \nu_n RT, \\
 \hline
 (p_1 + p_2 + \dots + p_n) &= (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n) RT, \\
 p V &= \nu RT,
 \end{aligned}$$

где $p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$, $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n$.

Из уравнения (1.14) также следуют известные законы *Шарля* ($V = \text{const}$), *Гей — Люссака* ($p = \text{const}$) и *Бойля — Мариотта* ($T = \text{const}$).

Отметим в заключение, что речь идет об идеальном газе в состоянии теплового равновесия. По мере возрастания давления газа и уменьшения его температуры ситуация заметно усложняется — появляется необходимость учитывать взаимодействие молекул и возникают новые уравнения, которые рассмотрим далее.

1.4. Степени свободы молекул

Числом *i степеней свободы* называют минимальное число независимых переменных (их называют *обобщенными координатами*), которые необходимо задать для описания движения системы. Эти координаты соответствуют независимым движениям, на которые можно разложить движение системы, поэтому говорят, что число степеней свободы системы определя-

ется количеством независимых движений, которые она может совершать.

Рассмотрим молекулу газа. Число ее степеней свободы зависит от строения молекулы. Так, одноатомная молекула (гелий, неон и другие инертные газы) — по сути материальная точка. Она участвует только в поступательном движении, которое можно разложить на три независимых движения вдоль координатных осей. У такой молекулы

$$i = i_{\text{пост}} = 3. \quad (1.16)$$

Молекула, состоящая из двух атомов (водород, азот, кислород и др.), двигаясь как целое, имеет три поступательных степени свободы. Вместе с тем эта «гантель» может вращаться. Произвольное вращение тела также можно разложить на три независимых вращения относительно трех взаимно перпендикулярных осей. В случае «гантели» имеет смысл говорить о вращении относительно только двух осей — вращение относительно оси, совпадающей с осью «гантели», не имеет физического смысла (см. рис. 1.4, а). Поэтому

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 2 = 5. \quad (1.17)$$

То же относится и к *линейным молекулам*, состоящим в общем случае из N атомов.

Для многоатомных (но нелинейных) молекул (например, метана CH_4 (см. рис. 1.4, б))

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 3 = 6. \quad (1.18)$$

Однако все не так просто. Оказалось, что при понижении температуры до гелиевых значений вращательные степени свободы исчезают — «замораживаются»! Объясняет это явление квантовая механика.

Особенностью квантового движения является то, что энергия системы изменяется не непрерывно, а принимает дискрет-

ный ряд значений, и для того, чтобы возбудить его, системе необходимо сообщить некоторую пороговую энергию $\Delta\varepsilon$, равную энергии *энергетической щели* в спектре значений энергии системы. Молекула газа может приобрести ее при столкновениях с другими молекулами, и эта энергия (полностью или частично) идет на возбуждение внутренних движений в молекуле.

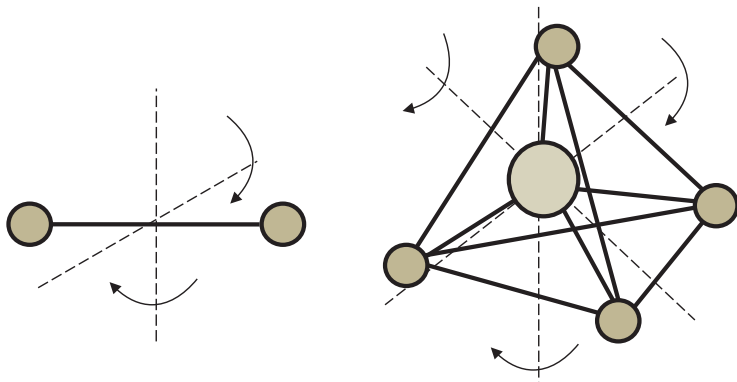


Рис. 1.4

Энергия теплового движения молекул имеет порядок величины, равный kT , поэтому для возбуждения определенного типа движения необходимо выполнение неравенства

$$kT \geq \Delta\varepsilon.$$

Значение

$$T_0 = \frac{\Delta\varepsilon}{k} \quad (1.19)$$

имеет смысл *характеристической температуры* для данного типа движения.

Для вращательного движения большинства молекул $\Delta\varepsilon \sim 10^{-21}$ Дж, что соответствует характеристической температуре T_0 , не превышающей 10^2 К, а при таких температурах большинство газов находятся в жидком или твердом состоя-

ниях. Исключение составляют водород и дейтерий. Для водорода $T_0 = 85$ К, а температура его кипения равна 20,3 К. Это говорит о том, что при $T < T_0$ молекулы газообразного водорода двигаются только поступательно, у них «заморожены» вращательные степени свободы, и это необходимо учитывать при соответствующих расчетах. Большинство газов существуют при температурах T , значительно превышающих T_0 , поэтому вращательное движение их молекул существует и имеет классический характер.

При температурах газа, превышающих 10^3 К, «включается» еще один вид внутримолекулярного движения — колебания атомов друг относительно друга, возникающие при интенсивных столкновениях молекул. Этому виду движения соответствуют пороговое значение $\Delta\epsilon \sim 10^{-20}$ Дж и характеристическая температура $T_0 \sim 10^3$ К (для кислорода, например, $T_0 = 2230$ К). При этом размораживаются *колебательные степени свободы* молекул.

Для расчета числа колебательных степеней свободы воспользуемся следующими соображениями. Система, состоящая из N частиц, обладает $3N$ степенями свободы. Из них имеется три поступательных и некоторое количество вращательных степеней свободы (для линейных молекул — две, а для нелинейных — три). Таким образом, для линейных молекул число $i_{\text{кол}}$ колебательных степеней свободы

$$i_{\text{кол}} = 3N - 5, \quad (1.20)$$

а для нелинейных

$$i_{\text{кол}} = 3N - 6. \quad (1.21)$$

В качестве примера рассмотрим молекулу CO_2 , обладающую линейной конфигурацией. В соответствии с формулой (1.20) она имеет $i_{\text{кол}} = 9 - 5 = 4$ колебательных степени свободы. Соответствующие им колебания изображены на рис. 1.5. Их действительно четыре, так как колебания в случае (рис. 1.5, в) могут иметь две поляризации — в плоскости рисунка и перпендикулярно к ней.

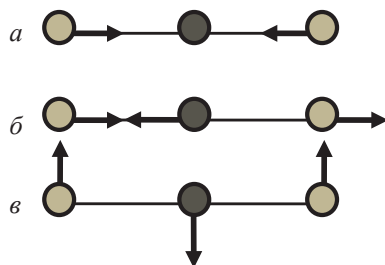


Рис. 1.5

Зависимость числа степеней свободы молекулы водорода от температуры изображена на рис. 1.6.

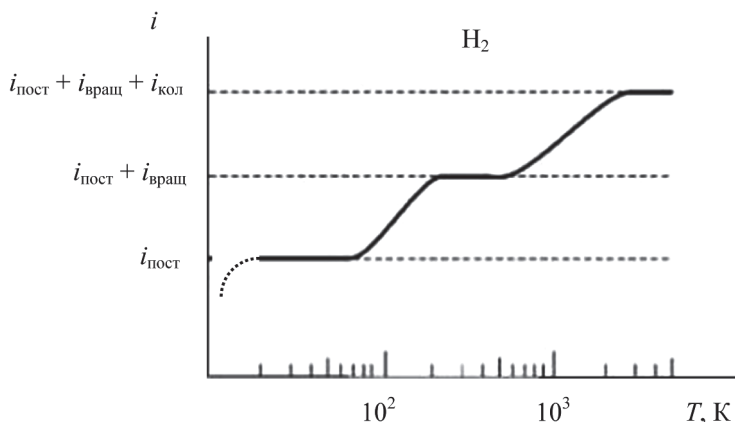


Рис. 1.6

Ее строгое объяснение с квантовых позиций является серьезным успехом современной физики. Впрочем, с практической точки зрения нас будет интересовать в основном диапазон температур от 300 до 1000 K, при котором молекулы газа имеют жесткую структуру и могут участвовать в поступательном и вращательном движении.

1.5. Внутренняя энергия идеального газа

Внутренней энергией U системы частиц называется сумма средних значений кинетических энергий их теплового движения и потенциальных энергий их взаимодействия. В отсутствие такого взаимодействия между молекулами идеального газа

$$U = \sum_{i=1}^N \langle \varepsilon_k \rangle_i,$$

и в случае молекул одного сорта

$$U = N \langle \varepsilon_k \rangle, \quad (1.22)$$

где N — число молекул газа.

Чему же равна эта величина?

Больцман высказал предположение о том, что в процессе теплового движения на каждую степень свободы молекулы приходится *в среднем* энергия, равная $kT/2$. Эта гипотеза получила свое опытное обоснование и носит название *равнораспределения энергии* по степеням свободы молекул. Обоснование этого положения обсудим позже, а сейчас отметим, что речь здесь идет о поступательных и вращательных степенях свободы. На каждую колебательную степень свободы приходится в два раза больше энергии, т. к. колеблющаяся частица обладает не только кинетической, но и потенциальной энергией, причем их средние значения за период колебания равны. Таким образом средняя энергия теплового движения молекулы

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{1}{2} kT (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{кол}}). \quad (1.23)$$

В дальнейшем, если не будет оговорено особо, под числом i степеней свободы будем понимать только поступательные и вращательные степени свободы молекулы.

Итак, внутренняя энергия идеального газа

$$U = N \langle \varepsilon_k \rangle = N \frac{i}{2} kT = \nu \frac{i}{2} N_A kT = \nu \frac{i}{2} RT. \quad (1.24)$$

В молекулярной физике и особенно термодинамике часто применяют безразмерный параметр γ , связанный с числом степеней свободы соотношениями:

$$\gamma = \frac{i+2}{i}, \quad \frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma-1}, \quad (1.25)$$

и тогда

$$U = \frac{\nu RT}{\gamma-1}. \quad (1.26)$$

Отметим, что для жестких молекул параметр γ лежит в интервале от единицы до двух: при $i = 3$ $\gamma = 5/3$, при $i = 5$ $\gamma = 7/5$, при $i = 6$ $\gamma = 4/3$.

Обсудим свойства внутренней энергии идеального газа.

1. Внутренняя энергия газа величина *аддитивная* — внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий подсистем, ее образующих.

2. Изменение внутренней энергии при переходе газа из одного состояния в другое не зависит от пути перехода:

$$\Delta U = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma-1}, \quad (1.27)$$

и поэтому говорят, что внутренняя энергия — *функция состояния*.

Задачи к главе 1

Задача 1.1. Между горизонтальными пластинами находится газ под давлением p , температура которого линейно возрастает от T_1 вблизи нижней пластины до значения T_2 у верхней.

Найти массу газа, если он занимает объем V и его молярная масса M .

Решение. Представим пространство, занимаемое газом, в виде множества тонких слоев толщиной dx (рис. 1.7) и, используя уравнение (1.14), найдем массу dm одного из них:

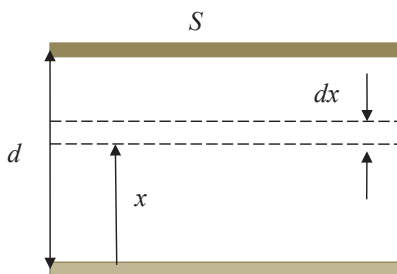


Рис. 1.7

$$pdV = \frac{dm}{M}RT,$$

$$dm = \frac{Mp dV}{RT} = \frac{Mp S dx}{RT}.$$

Температуру T газа в этом слое определяют по формуле

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d}x,$$

тогда

$$dm = \frac{Mp S dx}{RT} = \frac{Mp S dx}{R \left(T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d}x \right)}.$$

Проинтегрируем это выражение

$$m = \int_0^d \frac{Mp S dx}{R \left(T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d}x \right)} = \frac{Mp S d}{R(T_2 - T_1)} \ln \left(T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d}x \right) \Big|_0^d =$$

$$= \frac{Mp V}{R(T_2 - T_1)} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Задача 1.2. В сосуде объемом $V = 7,5$ л находится смесь газов: $\nu_1 = 0,2$ моля азота, $\nu_2 = 0,1$ моля кислорода и $\nu_3 = 0,3$ моля двуокиси углерода. Температура смеси $T = 300$ К. Найти:

а) давление в сосуде; б) молярную массу M смеси.

Решение. Запишем уравнения состояния для каждого газа в отдельности и сложим их:

$$p_1 V = \nu_1 RT,$$

$$p_2 V = \nu_2 RT,$$

$$p_3 V = \nu_3 RT,$$

$$(p_1 + p_2 + p_3)V = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)RT.$$

В левой части этого равенства стоит давление p смеси газов в сосуде:

$$p = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \frac{RT}{V} = 0,2 \text{ МПа}.$$

Перепишем уравнение состояния в виде

$$pV = \frac{m_\Sigma}{M} RT,$$

где $m_\Sigma = m_1 + m_2 + m_3 = \nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3$, и ответим на второй вопрос задачи:

$$M = \frac{m_\Sigma RT}{pV} = 36,7 \text{ г/моль}.$$

Задача 1.3. В вертикальном цилиндрическом сосуде, закрытом с торцов, находится тяжелый поршень, разделяющий его на две части, в которых находится по одному молю газа. При температуре $T = 300 \text{ К}$ отношение объемов этих частей $\eta = 4,0$. До какой температуры T^* нужно нагреть газ, чтобы это отношение уменьшилось до $\eta^* = 3,0$?

Решение. Разность давлений под поршнем и над ним определяется площадью поршня и его массой и не зависит от температуры газа:

$$p_2 - p_1 = \frac{mg}{S},$$

поэтому

$$p_2 - p_1 = p_2^* - p_1^*,$$

$$\frac{RT}{V_2} - \frac{RT}{V_1} = \frac{RT^*}{V_2^*} - \frac{RT^*}{V_1^*},$$

$$T^* = T \frac{V_1^* V_2^* (V_1 - V_2)}{V_1 V_2 (V_1^* - V_2^*)}.$$

Согласно условию

$$V_1 = \eta V_2, \quad V_1^* = \eta^* V_2^*,$$

поэтому

$$T^* = T \frac{\eta^* V_2^* (\eta - 1)}{\eta V_2 (\eta^* - 1)}.$$

Объем газа в сосуде не меняется, поэтому

$$V_1 + V_2 = V_1^* + V_2^*,$$

$$V_2 (\eta + 1) = V_2^* (\eta^* + 1),$$

$$\frac{V_2^*}{V_2} = \frac{\eta + 1}{\eta^* + 1},$$

и мы получаем ответ

$$T^* = \frac{\eta^* (\eta^2 - 1)}{\eta (\eta^{*2} - 1)} = 420 \text{ K}.$$

Задача 1.4. Процесс откачки воздуха из баллона объемом V происходит с постоянной скоростью λ , не зависящей от давления, при изотермических условиях. Найти закон, по которому изменяется давление в баллоне, если первоначально оно было равно p_0 .

Решение. Скорость λ откачки определяется объемом газа, который откачивается насосом в одну секунду при том давлении, которое существует в баллоне в данный момент. Допустим,

что за время dt из баллона был откачан объем воздуха, равный $dV = \lambda dt$. Массу откачанного газа найдем из уравнения

$$pdV = -\frac{dm}{M}RT,$$

$$dm = -\frac{pMdV}{RT} = -\frac{pM\lambda dt}{RT}.$$

Знак «минус» в этих равенствах означает, что в процессе откачки масса газа уменьшается ($dm < 0$).

С другой стороны, объем баллона не меняется, и изменение dm массы газа связано с изменением dp его давления ($dp < 0$)

$$dpV_0 = \frac{dm}{M}RT = -p\lambda dt,$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\lambda}{V_0}dt.$$

Нам осталось проинтегрировать это равенство:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{\lambda}{V_0} \int_0^t dt,$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\lambda}{V_0}t,$$

$$p = p_0 e^{-\lambda t/V_0}.$$

Задача 1.5. Оценить минимальное давление газа, если в ходе процесса его температура изменяется по закону $T = T_0 + \alpha V^2$, где V — объем одного моля газа, α и T_0 — положительные постоянные.

Решение. Воспользуемся уравнением Менделеева — Клапейрона $T = pV/R$ и запишем уравнение процесса в виде

$$pV = RT_0 + \alpha TV^2,$$

$$p = \frac{RT_0}{V} + \alpha TV.$$

Первое слагаемое в правой части равенства обозначим как y_1 , второе — как y_2 и изобразим их на графике в координатах p - V (рис. 1.8). При их сложении получается кривая давления p , имеющая минимум при объеме V^* , который найдем из условия экстремума функции

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dV} &= 0, \\ -\frac{RT_0}{V^2} + \alpha R &= 0, \\ V^* &= \sqrt{\frac{T_0}{\alpha}},\end{aligned}$$

тогда

$$p_{\min} = RT_0 \sqrt{\frac{\alpha}{T_0}} + \alpha R \sqrt{\frac{T_0}{\alpha}} = 2R\sqrt{\alpha T_0}.$$

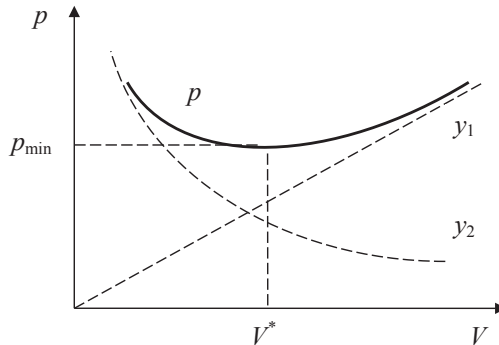


Рис. 1.8

Задача 1.6. Газ, состоящий из двухатомных молекул, находится при комнатной температуре. Молекулы, концентрация которых n , обладают средней кинетической энергией $\langle \varepsilon \rangle$. Определить давление газа на стенки сосуда.

Решение. При комнатной температуре «заморожены» колебательные степени свободы — молекулы жесткие. Далее отметим

важный момент — давление газа на стенки обусловлено только *поступательным* движением молекул, а на поступательные степени свободы двухатомной молекулы приходится энергия

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{5} \langle \varepsilon \rangle.$$

Поэтому давление газа на стенки найдем, воспользовавшись формулой (1.11)

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{2}{5} n \langle \varepsilon \rangle.$$

Глава 2. Статистическое описание макросистем

2.1. Элементы теории вероятности. Функции распределения

О тличительной особенностью поведения частиц, образующих макросистему, является хаотичный характер их движения. Предположим, нас интересует количество частиц, находящихся в некоторой части этой системы. Проводя измерение числа частиц в различные моменты времени, получим *разные* значения, которые будут меняться случайным образом вблизи некоторого *среднего* значения, и, таким образом, можно говорить лишь о *вероятности* получения того или иного результата в процессе измерения.

Этот пример показывает, что микроскопическое описание поведения частиц макросистемы не имеет смысла, и речь идет об установлении новых законов, носящих *статистический* характер, в основе которых лежит *теория вероятностей*.

Дать строгое определение понятия вероятности дело не простое, поскольку оно является первичным и по сути постулируется. Рассмотрим его на простом примере. Возьмем кубик для детской игры, на гранях которого изображены числа от одного до шести. При его бросании получаем результат — *случайное событие*, предсказать которое заранее мы не можем. Проводя этот опыт многократно, приходим к выводу, что эти события — *рав-*

новероятны. Таким образом, *кратность повторения* случайного события определяет его *вероятность*. Для кубика она равна $1/6$.

Рассмотрим более сложный пример. Пусть некоторая физическая величина x может принимать дискретный ряд значений

$$x_1, x_2, \dots, x_n.$$

Проведем большое число N измерений этой величины ($N \gg n$), в ходе которых выяснилось, что значение x_1 реализовалось N_1 раз, x_2 — N_2 раза, ..., x_n — N_n раз. Эти события носят случайный характер, и кратность повторения i -го события назовем *вероятностью* появления значения x_i в результате опыта:

$$W_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (2.1)$$

Понятно, что

$$\sum_{i=1}^n N_i = N,$$

и поэтому полная вероятность реализации какого-либо из этих событий

$$W = \sum_{i=1}^n W_i = 1. \quad (2.2)$$

Отметим, что в дальнейшем мы не будем рассматривать бесконечные пределы, ограничившись условием $N \gg n$.

Соотношение (2.2) позволяет вычислить *среднее* значение величины x :

$$\langle x \rangle = \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots + N_n x_n}{N} = \sum_{i=1}^n W_i x_i. \quad (2.3)$$

Сложение вероятностей. Найдем вероятность того, что в результате измерения окажутся значения x_i или x_k :

$$W_{i \text{ или } k} = \frac{N_i + N_k}{N} = W_i + W_k. \quad (2.4)$$

Умножение вероятностей. Рассмотрим два *статистически независимых* события: предположим, мы бросаем одновремен-

но два кубика, о которых говорили выше. Чему равна вероятность того, что на одном появится значение x_i , а на другом — y_k ? Проведя N испытаний, получили для первого кубика искомое значение $N(x_i)$ раз. Вероятность этого события

$$W(x_i) = \frac{N(x_i)}{N}.$$

Из этого числа испытаний значение y_k у второго кубика реализовалось $N(x_i, y_k)$ раз

$$N(x_i, y_k) = N(x_i)W(y_k) = NW(x_i)W(y_k),$$

и поэтому вероятность одновременной реализации этих двух событий

$$W(x_i, y_k) = \frac{N(x_i, y_k)}{N} = W(x_i)W(y_k). \quad (2.5)$$

Перейдем к случаю, когда величина x имеет непрерывный спектр значений, допустим, в положительном диапазоне. Примером может служить скорость молекулы газа при тепловом движении. Разобьем числовую ось x на множество небольших интервалов размером a и проведем N измерений. Число результатов измерений, попавших в интервал $0 < x < a$, мы обозначим ΔN_0 , в интервале $a < x < 2a$ окажется ΔN_1 значений величины x , интервалу $ka < x < (k+1)a$ будет соответствовать ΔN_k результатов измерений и т. д. Разделив эти значения на N , получим вероятности попадания величины x в тот или иной интервал значений:

$$\Delta W_k = \frac{\Delta N_k}{N}.$$

Далее поступим следующим образом. На каждом интервале оси x построим прямоугольную полоску, выбрав ее высоту таким образом, чтобы площадь полоски была равна ΔW_k (см. рис. 2.1). Ломаная линия, представляющая собой огибающую этих полосок, называется *гистограммой*.

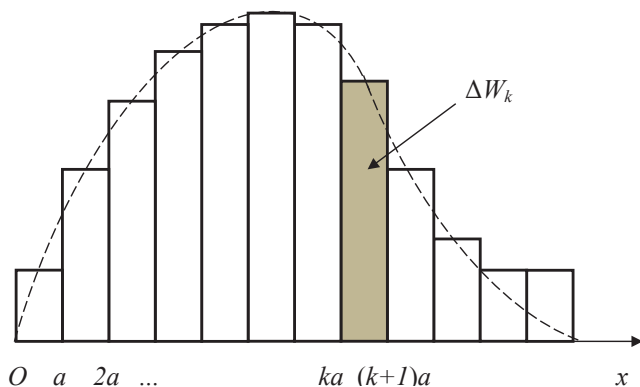


Рис. 2.1

Будем уменьшать ширину интервала a и в пределе $a \rightarrow 0$ получим плавную кривую (рис. 2.2), которая описывает *функцию распределения* $f(x)$ величины x .

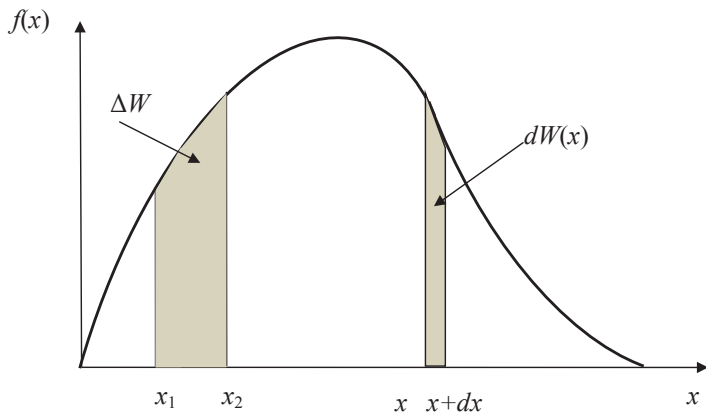


Рис. 2.2

Что дает нам функция распределения? Выделим малый интервал $(x, x+dx)$ значений величины x . Ему соответствует узкая

полоска под графиком функции $f(x)$, площадь которой определяет вероятность $dW(x)$ того, что значение величины x попадет в выбранный интервал:

$$dW(x) = f(x)dx. \quad (2.6)$$

Из этого равенства следует, что

$$f(x) = \frac{dW(x)}{dx}, \quad (2.7)$$

то есть функция распределения представляет собой *плотность вероятности* — вероятность обнаружить величину x в единичном интервале вблизи выбранного значения x .

Функция распределения позволяет вычислить вероятность ΔW попадания величины x в конечный интервал значений (x_1, x_2) как площадь криволинейной трапеции (см. рис. 2.2). Для этого необходимо вычислить интеграл

$$\Delta W = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx. \quad (2.8)$$

Площадь под всей кривой соответствует *полной* вероятности — она равна единице, поэтому

$$\int_0^{\infty} f(x)dx = 1. \quad (2.9)$$

Равенство (2.9) носит название *условия нормировки*.

Отметим, что пределы интегрирования, указанные в этом выражении, соответствуют выбранным в данном случае условиям. В общем случае интегрирование проводится по всем возможным значениям величины x .

Опишем наглядный опыт, демонстрирующий статистическую природу распределений с использованием *доски Гальтона*, сконструированной в конце XIX века. Это устройство, изображенное на рис. 2.3, содержит множество штырьков, располо-

женных в шахматном порядке в верхней части вертикальной панели.

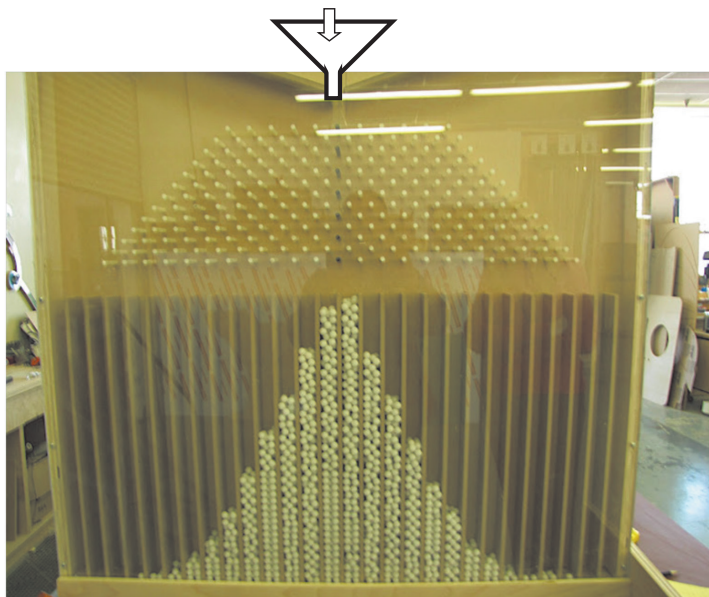


Рис. 2.3

Через воронку, находящуюся над ними, бросают маленькие шарики, которые после многократных столкновений со штырьками попадают в вертикальные ячейки, расположенные под ними. Движение шариков в поле штырьков носит по сути случайный характер, и предсказать заранее куда попадет тот или иной шарик невозможно. Количество шариков в различных ячейках позволяет оценить вероятность попадания шарика в ту или иную ячейку, и картина в целом дает вид соответствующей функции распределения. В данном случае мы имеем дело с *распределением Гаусса* (или *нормальным распределением*).

2.2. Средние значения и флуктуации

Знание функции распределения позволяет вычислить *среднее значение* величины x . По аналогии с формулой (2.3) получим

$$\langle x \rangle = \int x dW = \int_0^{\infty} x f(x) dx. \quad (2.10)$$

Точно также можно вычислить среднее значение любой функции $\varphi(x)$

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_0^{\infty} \varphi(x) f(x) dx, \quad (2.11)$$

в частности,

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^{\infty} x^2 f(x) dx. \quad (2.12)$$

Пример. Рассмотрим газ, помещенный в резервуар, имеющий форму сферы радиусом R , и найдем вид функции распределения $f(r)$ молекул по расстояниям r от его центра.

Представим объем резервуара в виде множества тонких сферических слоев и рассмотрим один из них, имеющий радиус r и толщину dr . Число находящихся в нем молекул найдем по формуле

$$dN = n dV = n 4\pi r^2 dr,$$

где n — концентрация молекул в резервуаре.

Вероятность обнаружить молекулу в этом слое определим как

$$dW = \frac{dN}{N} = \frac{n 4\pi r^2 dr}{n \frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3r^2 dr}{R^3}.$$

Согласно формуле (2.7) функция распределения $f(r)$ имеет вид

$$f(r) = \frac{dW}{dr} = \frac{3r^2}{R^3}.$$

Проверим нормировку этой функции:

$$\int_0^R f(x) dx = \int_0^R \frac{3r^2}{R^3} dx = 1$$

и вычислим среднее расстояние молекулы от центра резервуара

$$\langle r \rangle = \int_0^R r \frac{3r^2}{R^3} dx = \frac{3}{4} R.$$

Отметим важное обстоятельство. Вероятность случайного события, рассчитанная теоретически и полученная экспериментально доля соответствующих результатов, — это разные вещи. Вспомним детский кубик с цифрами на гранях. Вероятность появления при броске, допустим, цифры три равна $1/6$. Проведем некоторое количество испытаний (бросков) — пусть $N = 100$. Согласно теории $N(3)/N$ должно быть равно $1/6$, но реально это отношение будет иным, хотя и близким к теоретическому значению. Это *флуктуация* — случайное отклонение измеряемой величины от среднего значения, отнесенное к этому значению. Как показал П.Л. Чебышев, изучавший законы больших чисел в теории вероятностей, с ростом N флуктуации убывают по закону $1/\sqrt{N}$ и с учетом колоссального числа N молекул флуктуациями можно пренебречь.

2.3. Распределение Максвелла по компонентам скорости молекул

Молекулы газа находятся в состоянии хаотичного теплового движения, при котором скорость отдельной молекулы в результате столкновений меняется случайным образом. При нормальных условиях частота столкновений молекулы имеет величину порядка 10^9 . Хаотичность и непредсказуемость теплового дви-

жения приводят к тому, что все направления движения молекул равноправны.

Рассмотрим газ, состоящий из N молекул, и введем понятие *фазовое пространство скоростей*. Что это за пространство? Воспользуемся декартовой системой координат, по осям которой будем откладывать компоненты скорости молекул v_x, v_y, v_z . Каждая точка в этом *пространстве скоростей* соответствует скорости той или иной молекулы, и координаты точки совпадают с компонентами этой скорости. Выберем в этом пространстве малый объем $d\Lambda$ (рис. 2.4), соответствующий компонентам скорости, лежащим в интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$ вблизи скорости $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$, и равный

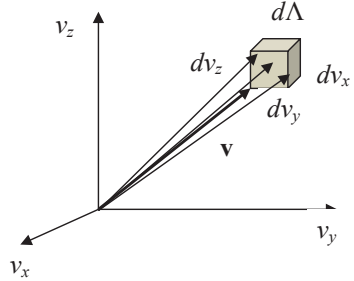


Рис. 2.4

$$d\Lambda = dv_x dv_y dv_z. \quad (2.13)$$

Пусть в этот объем попадают скорости молекул, число которых мы обозначим dN . Тогда вероятность dW того, что компоненты скорости молекулы лежат в указанных выше интервалах, определится выражением

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN}{N}. \quad (2.14)$$

Эта вероятность зависит от величины объема $d\Lambda$

$$dW(v_x, v_y, v_z) \sim dv_x dv_y dv_z,$$

или

$$dW(v_x, v_y, v_z) = f(v) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.15)$$

В состоянии теплового равновесия все направления движения молекул равновероятны, поэтому функция $f(v)$, которую

мы ввели в эту формулу, зависит лишь от модуля скорости, характеризует плотность точек в пространстве скоростей и имеет смысл *плотности вероятности*.

Различные компоненты скорости являются *статистически независимыми* величинами, не связанными между собой. Проведем подобные рассуждения для x -й компоненты скорости. Вероятность обнаружить у молекулы компоненту скорости v_x в интервале $(v_x, v_x + d v_x)$ определим как

$$dW(v_x) = \varphi(v_x) dv_x, \quad (2.16)$$

где $\varphi(v_x)$ — функция распределения по компоненте v_x . Ее вид был установлен Дж. Максвеллом:

$$\varphi(v_x) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right). \quad (2.17)$$

Параметр Z в этом выражении носит название *нормировочной постоянной*. Ее значение находится из условия нормировки вероятности

$$\int dW(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = 1. \quad (2.18)$$

Отсюда

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}, \quad (2.19)$$

и тогда

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right). \quad (2.20)$$

Отметим, что интеграл в формулах (2.18) и (2.19) является табличным и носит название *интеграла Пуассона* (его частный случай). Приведем для удобства дальнейших расчетов несколько табличных интегралов, относящихся к интегралам Пуассона:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \int_0^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}, \quad \int_0^{\infty} x^{3/2} \exp(-\alpha x) dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Пределы интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$, используемые в этих выражениях, не означают, что в газе имеются такие «быстрые» молекулы. Это всего лишь удобный вычислительный прием. На самом деле «быстрых» молекул очень мало, и они практически не вносят вклад в нормировочную постоянную (2.19).

На рис. 2.5 изображен график функции $\phi(v_x)$. Площадь заштрихованной полоски дает вероятность $dW(v_x)$, рассчитанную по формуле (2.16). Это значение вероятности позволяет оценить число $dN(v_x)$ молекул, имеющих компоненту скорости v_x в интервале $(v_x, v_x + d v_x)$,

$$dN(v_x) = NdW(v_x) = N\phi(v_x)dv_x. \quad (2.22)$$

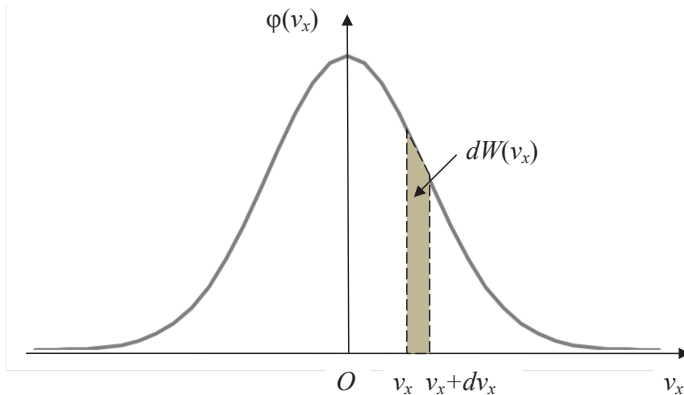


Рис. 2.5

Для вычисления количества молекул, имеющих x -ю компоненту скорости, попадающую в конечный интервал значений (v_{x1}, v_{x2}) , необходимо взять интеграл

$$\Delta N = N \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} \varphi(v_x) dv_x. \quad (2.23)$$

Повышение температуры приводит к уширению графика функции $\varphi(v_x)$ и снижению ее максимального значения при $v_x = 0$ (рис. 2.6).

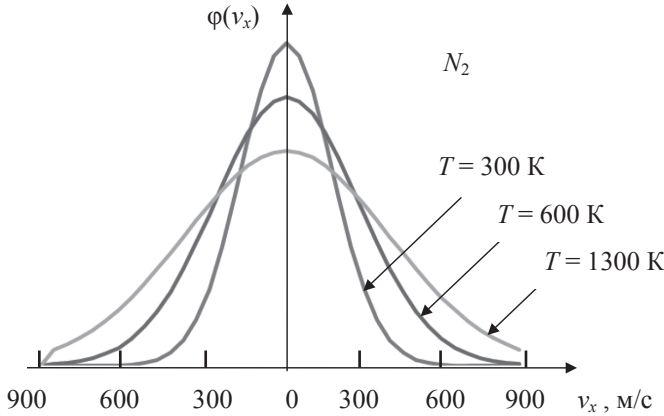


Рис. 2.6

Вернемся к трехмерному фазовому пространству и запишем соотношения для y -й и z -й компонент скорости подобно тому, как было сделано выше для x -й компоненты:

$$\begin{aligned} dW(v_y) &= \varphi(v_y) dv_y, \\ dW(v_z) &= \varphi(v_z) dv_z. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Тогда вероятность dW того, что все три компоненты скорости молекулы лежат в интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, определится выражением

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v) dv_x dv_y dv_z, \quad (2.25)$$

где

$$\begin{aligned} f(v) &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT} \right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT} \right) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right), \end{aligned} \quad (2.26)$$

и называется *функцией распределения Максвелла по компонентам скорости*. Отметим две важные особенности функции $f(v)$. Во-первых, она нормирована на единицу, то есть

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v) dv_x dv_y dv_z = 1, \quad (2.27)$$

а во-вторых, значение этой функции определяется лишь модулем скорости молекулы и не зависит от направления вектора \mathbf{v} .

2.4. Следствия из распределения Максвелла

1. Равнораспределение энергии по степеням свободы. У нас появилась возможность подтвердить предположение Больцмана о том, что в процессе теплового движения на каждую поступательную степень свободы молекулы приходится *в среднем* энергия, равная $kT/2$. Как следует из равенства (1.10), средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы газа

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle,$$

причем

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Вследствие равноправия всех направлений движения молекул

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

тогда

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle. \quad (2.28)$$

Воспользуемся формулой (1.11) и найдем среднее значение $\langle v_x^2 \rangle$, используя функцию распределения (2.20)

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \varphi(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} = \frac{kT}{m}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

и таким образом

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT, \quad \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (2.30)$$

При проведении расчетов мы вновь воспользовались табличным интегралом (2.21), относящимся к интегралам Пуассона.

2. Частота ударов молекул о стенку сосуда. Пусть температура газа T и концентрация его молекул n . Выберем из них те,

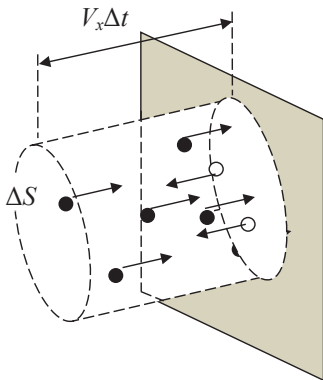


Рис. 2.7

что имеют компоненту v_x в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, и назовем их молекулами *данного сорта*. Их концентрация

$$dn(v_x) = n\varphi(v_x) dv_x.$$

На площадку ΔS , перпендикулярную оси x (рис. 2.7), за время Δt попадут молекулы этого сорта, находящиеся в объеме цилиндра с площадью основания ΔS и высотой $v_x \Delta t$, и их число $dN(v_x)$ окажется равным

$$dN(v_x) = dn(v_x) \Delta S v_x \Delta t. \quad (2.31)$$

Частота столкновений молекул данного сорта с единицей поверхности определится как

$$dv(v_x) = \frac{dN(v_x)}{\Delta S \Delta t} = dn(v_x) v_x = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) v_x dv_x,$$

и частоту ν столкновений всех молекул, движущихся в направлении оси x , с единицей поверхности найдем, взяв интеграл

$$\begin{aligned} \nu &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) v_x dv_x = \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x^2 = \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{1}{2} \frac{2kT}{m} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle, \end{aligned} \quad (2.32)$$

где $\langle v \rangle$ — среднее значение модуля скорости молекул, которое будет рассчитано далее. Оценочное значение частоты (1.7), полученное из простых модельных соображений, приведено в п. 1.3.

3. Уравнение состояния идеального газа. Оценим давление, которое оказывают молекулы газа на стенку сосуда. Выделим молекулы, у которых компонента скорости v_x находится в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$. Каждая из таких молекул, находящихся в объеме цилиндра, изображенного на рис. 2.7, в течение интервала времени Δt испытает упругое столкновение со стенкой и передаст ей импульс $2mv_x$. Таким образом за время Δt стенка ΔS получит импульс

$$\begin{aligned} dP(v_x) &= 2mv_x dN(v_x) = 2mv_x dn(v_x) \Delta S v_x \Delta t = 2mv_x^2 \Delta S \Delta t n \varphi(v_x) dv_x = \\ &= 2m \Delta S \Delta t n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} v_x^2 \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x. \end{aligned}$$

Для того чтобы найти полный импульс, передаваемый всеми молекулами, летящими в положительном направлении оси x , проинтегрируем это выражение:

$$\begin{aligned} P &= 2m\Delta S\Delta t n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^\infty v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \\ &= 2m\Delta S\Delta t n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{1}{4} \pi^{1/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} = nkT\Delta S\Delta t. \end{aligned}$$

Сила, действующая на площадку ΔS , равна

$$F = \frac{P}{\Delta t} = nkT\Delta S,$$

а давление газа

$$p = \frac{F}{\Delta S} = nkT. \quad (2.33)$$

2.5. Распределение Максвелла по модулю скорости молекул

Вероятность dW обнаружить у молекулы скорость, компоненты которой попадают в интервалы $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, определяется выражением (2.25), и это означает, что количество молекул dN , имеющих такие скорости,

$$dN = NdW = Nf(v)dv_x dv_y dv_z = Nf(v)d\Lambda, \quad (2.34)$$

где $d\Lambda = dv_x dv_y dv_z$ — объем фазового пространства, в котором находятся точки, соответствующие скоростям молекул, компоненты которых попадают в указанные интервалы. Эти скорости образуют «пучок» векторов, близких по величине и направлению, концы которых находятся в объеме $d\Lambda$ (см. рис. 2.4).

Точки фазового пространства, соответствующие скоростям в интервале $(v, v+dv)$, попадают в объем $d\Lambda(v)$, образующий в пространстве скоростей тонкий шаровой слой (рис. 2.8)

$$d\Lambda(v) = 4\pi v^2 dv, \quad (2.35)$$

и количество молекул $dN(v)$, имеющих скорости в интервале $(v, v+dv)$, будет равно

$$dN = Nf(v)4\pi v^2 dv, \quad (2.36)$$

если нас будет интересовать только *модуль* скорости v и не будет интересовать ее направление.

Вероятность того, что скорость молекулы окажется в этом интервале, определится как

$$dW(v) = \frac{dN}{N} = f(v)4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv. \quad (2.37)$$

Эта формула носит название *распределения Максвелла по модулю скорости*.

Из этого выражения определим функцию $F(v)$ распределения по модулю скорости

$$F(v) = \frac{dW(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2. \quad (2.38)$$

Она содержит два сомножителя, содержащих скорость v , один из которых убывает с увеличением скорости, а другой возрастает. График функции $F(v)$ изображен на рис. 2.9. Проанализируем его.

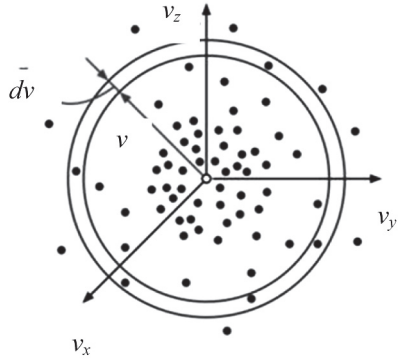


Рис. 2.8

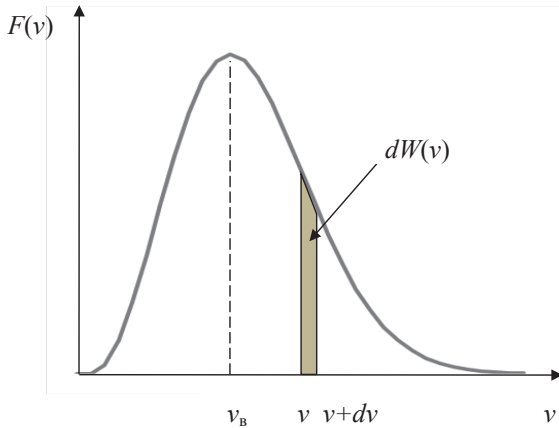


Рис. 2.9

Площадь заштрихованной полоски дает вероятность $dW(v)$ того, что скорость молекулы принадлежит интервалу $(v, v+dv)$:

$$dW(v) = F(v) dv. \quad (2.39)$$

Если речь идет о конечном интервале значений (v_1, v_2) , то вероятность определяется интегралом

$$\Delta W = \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv. \quad (2.40)$$

Вычисление этого интеграла по всем возможным значениям скорости дает единицу

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = 1, \quad (2.41)$$

что указывает на нормировку функции распределения.

Вероятность определяет долю молекул, скорости которых принадлежат тому или иному интервалу, поэтому соотношения (2.37) и (2.40) можно записать в виде

$$dN = NdW(v) = NF(v)dv,$$

$$\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} F(v)dv. \quad (2.42)$$

Функция $F(v)$ имеет максимум, положение которого легко найти, исследовав ее на экстремум:

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0,$$

$$\frac{d}{dv} \left(\exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 \right) = \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \left(-\frac{mv^3}{kT} + 2v \right) = 0,$$

откуда следует

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (2.43)$$

где $v_{\text{вер}}$ — значение скорости, при которой функция распределения имеет максимум. Она называется *наиболее вероятной скоростью*. Обратим внимание на то, что $v_{\text{вер}} \sim \sqrt{T}$.

Увеличение температуры газа меняет форму кривой функции распределения $F(v)$. Она становится более полой и ее максимум смещается в область более высоких температур (рис. 2.10).

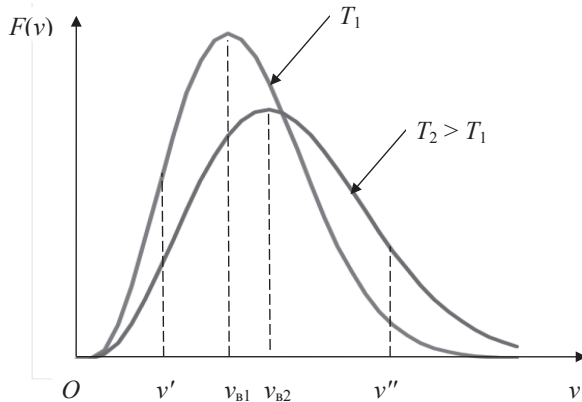


Рис. 2.10

Отметим, что площадь под кривыми не меняется — согласно условию нормировки она равна единице.

Выберем *достаточно малую* скорость v' и обратим внимание на следующее обстоятельство. Доля *медленных* молекул, имеющих скорость, меньшую v' , определяется площадью под кривой функции $F(v)$ в диапазоне скоростей $v < v'$. Как следует из рис. 2.10, эта доля уменьшается с ростом температуры — медленных молекул газа становится меньше. Напротив — происходит увеличение доли *быстрых* молекул, имеющих скорости $v > v''$, где v'' — *достаточно большая* скорость. Таким образом, из теории Максвелла следует, что интенсивность теплового движения молекул увеличивается с ростом температуры. Это мы уже рассматривали ранее, а сейчас строго обосновали.

Все сказанное выше относится и к ситуации с газами, находящимися при одной температуре, но имеющими молекулы разной массы (рис. 2.11). Тяжелые молекулы движутся медленнее и их наиболее вероятная скорость меньше, чем у легких молекул.

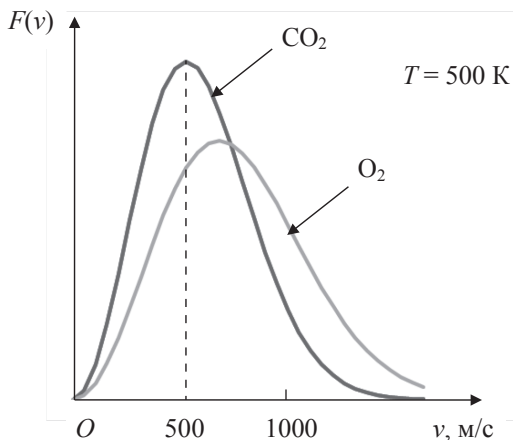


Рис. 2.11

Максимальное значение функции распределения можно оценить, подставив в выражение (2.35) формулу (2.40). Без учета постоянных коэффициентов

$$F(v) \sim \sqrt{\frac{m}{T}}. \quad (2.44)$$

Используя функцию распределения $F(v)$, получим еще одну величину, характеризующую тепловое движение, определив *среднюю скорость* $\langle v \rangle$ молекул газа:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} v F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = \\ &= 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv^2. \end{aligned}$$

Этот интеграл легко берется по частям

$$\langle v \rangle = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (2.45)$$

Сравнение полученного результата с формулами (1.3) и (2.39) показывает, что $v_{\text{вер}}: \langle v \rangle: v_{\text{кв}} = 1:1,13:1,22$.

2.6. Распределение Максвелла по кинетическим энергиям

Показатель экспоненты в формуле (2.35) представляет собой отношение кинетической энергии поступательного движения молекулы $\epsilon = mv^2/2$ и энергии теплового движения kT . Какой будет вероятность $dW(\epsilon)$ обнаружить у молекулы значение ϵ , попадающее в интервал $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$? Учтем, что $v^2 = \frac{2\epsilon}{m}$, и

$$v = \left(\frac{2\epsilon}{m} \right)^{1/2}, \quad dv = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{m} \right)^{1/2} \epsilon^{-1/2} d\epsilon,$$

тогда выражение (2.35) принимает вид

$$dW(\varepsilon) = \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.46)$$

Эта формула носит название *распределения* Максвелла *по кинетическим энергиям*. Соответствующую функцию распределения $F(\varepsilon)$ найдем как

$$F(\varepsilon) = \frac{dW(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.47)$$

Вид этой функции (см. рис. 2.12) отличается от графика функции $F(v)$ на рис. 2.9, однако она также имеет максимум, который соответствует *наиболее вероятному* значению $\varepsilon_{\text{вер}}$ кинетической энергии поступательного движения молекулы. Чтобы найти ее, исследуем на экстремум функцию (2.47):

$$\begin{aligned} \frac{dF(\varepsilon)}{d\varepsilon} &= 0, \\ \frac{d}{d\varepsilon} \left(\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \varepsilon^{1/2} \right) &= 0, \\ -\frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \varepsilon^{1/2} + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2} &= 0, \\ -\frac{1}{kT} \varepsilon + \frac{1}{2} &= 0, \\ \varepsilon_{\text{вер}} &= \frac{1}{2} kT. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Используя полученное распределение, вычислим среднее значение кинетической энергии:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \int_0^{\infty} \varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \\ &= \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \frac{3\pi^{1/2} (kT)^{5/2}}{4} = \frac{3}{2} kT. \end{aligned} \quad (2.49)$$

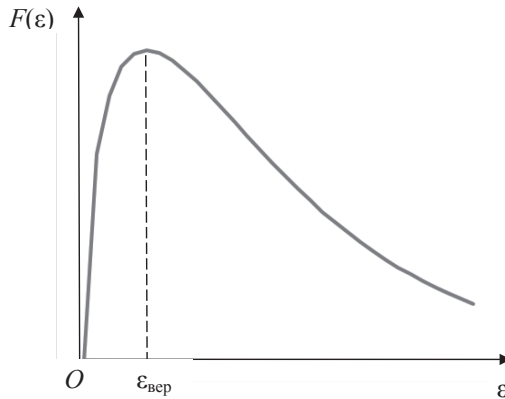


Рис. 2.12

Этот результат совпадает с формулой (1.2), полученной в п. 1.1. При проведении вычислений мы воспользовались табличным интегралом (2.21).

В заключение отметим, что все рассмотренные нами функции распределения имеют свои размерности:

$$[\varphi(v_x)] = [F(v)] = \text{с/м}, \quad [f(v)] = \text{с}^3/\text{м}^3, \quad [F(\varepsilon)] = 1/\text{Дж}, \quad (2.50)$$

что следует из безразмерного характера вероятности.

2.7. Опытная проверка закона Максвелла

Впервые экспериментальную проверку распределения молекул по скоростям осуществил О. Штерн в 1920 году. Платиновая нить, на поверхность которой был нанесен тонкий слой серебра, располагалась на оси цилиндра, имеющего узкую продольную прорезь (см. рис. 2.13). На внутренней поверхности второго цилиндра большего радиуса, расположенного соосно

первому, была закреплена прозрачная пленка. Вся система находилась в высоком вакууме (до 10^{-6} мм Hg), который поддерживался непрерывной откачкой.

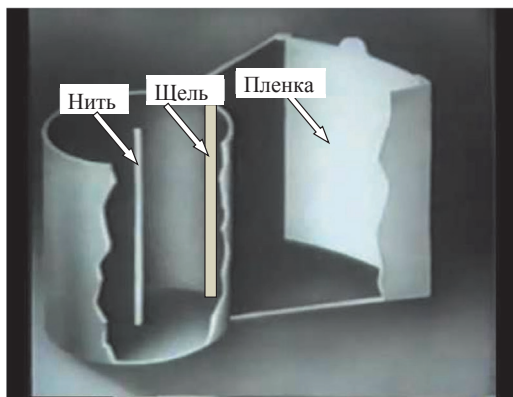


Рис. 2.13

При пропускании по нити достаточно большого тока она нагревалась до температуры порядка 1200°C , которая превышала температуру плавления серебра (962°C). Происходило интенсивное испарение серебра, атомы которого летели радиально к поверхности цилиндра и конденсировались на ней. Лишь узкий пучок, прошедший через щель, попадал на пленку и, оседая на ней, формировал четкое изображение щели, положение которой на рис. 2.14 отмечено как *A*.

Ситуация изменяется, если цилиндры привести во вращение, допустим, по часовой стрелке. Изображение щели на пленке при этом становится размытым и смещается на расстояние a относительно первоначального положения (точка *B* на рис. 2.14). Величину этого смещения легко определить:

$$a = \omega(R_2 - R_1)\tau,$$

где τ — время пролета молекулы от щели до поверхности второго цилиндра, равное $\tau = (R_2 - R_1)/v$, v — скорость молекулы.

Таким образом

$$v = \frac{\omega(R_2 - R_1)^2}{a}. \quad (2.51)$$

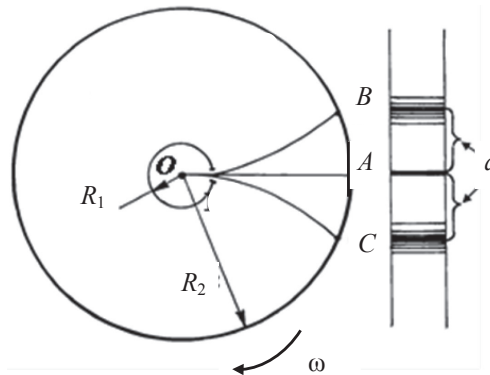


Рис. 2.14

Размытость изображения свидетельствует о том, что молекулы имеют различные скорости и измерение толщины слоя осевшего на пленку серебра в зависимости от величины смещения a позволяет экспериментально получить вид функции распределения Максвелла. Для повышения точности результатов измерения обычно повторяют, изменив направление вращения на противоположное. При этом изображение смещается в положение, отмеченное на рис. 2.14 как точка C . Частота вращения в этих экспериментах лежит в пределах 2600–2700 об/мин.

2.8. Распределение Больцмана

Если система находится в состоянии теплового равновесия и предоставлена самой себе, то концентрация ее молекул одинакова во всех частях этой системы. Ситуация, однако, изме-

нится, если включить внешнее поле. Например, концентрация молекул воздуха в поле тяжести Земли убывает с высотой.

Поместим такую систему в *однородное* потенциальное поле, в котором на молекулы, обладающие потенциальной энергией $\varepsilon_p(z)$, действуют силы \mathbf{f} , направленные в сторону, противоположную оси z . Проекция f_z этой силы на ось z связана с потенциальной энергией ε_p соотношением

$$f_z = -\frac{d\varepsilon_p}{dz}. \quad (2.52)$$

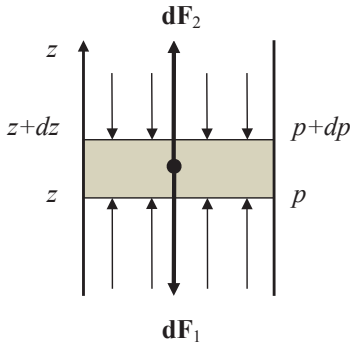


Рис. 2.15

Выберем тонкий слой, имеющий координату z , толщину dz и площадь S (рис. 2.15). Сила $d\mathbf{F}_1$, действующая на молекулы газа, находящиеся в этом слое, со стороны поля

$$d\mathbf{F}_1 = dN\mathbf{f} = ndV\mathbf{f} = nSdz\mathbf{f}. \quad (2.53)$$

В этих равенствах dN — число молекул в данном слое, n — их концентрация в слое с координатой z .

Проекция этой силы на ось z имеет вид

$$dF_{1z} = nSdzf_z = -nSdz\frac{d\varepsilon_p}{dz} = -nSd\varepsilon_p. \quad (2.54)$$

Сила $d\mathbf{F}_2$ обусловлена разностью давлений dp на верхнее и нижнее основания выделенного слоя ($dp < 0$), ее проекция dF_{2z} на ось z

$$dF_{2z} = -dpS = -dn \cdot kTS. \quad (2.55)$$

В этом равенстве мы использовали уравнение состояния $p = nkT$.

В состоянии равновесия

$$\begin{aligned}
 dF_{1z} + dF_{2z} &= 0, \\
 dn \cdot kT &= -nd\varepsilon_p, \\
 \frac{dn}{n} &= -\frac{d\varepsilon_p}{kT}, \\
 \int \frac{dn}{n} &= -\int \frac{d\varepsilon_p}{kT}, \\
 \ln n &= -\frac{\varepsilon_p}{kT} + \ln C, \\
 n &= C \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right).
 \end{aligned}$$

Выбор произвольной постоянной интегрирования C в этом выражении осуществим по обычной схеме: будем считать, что при $\varepsilon_p = 0$ концентрация молекул $n = n_0$, и тогда

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right). \quad (2.56)$$

Полученное выражение получило название *формулы Больцмана*. Оно описывает зависимость концентрации молекул от их потенциальной энергии.

Прежде чем мы проанализируем это выражение, необходимо сделать ряд замечаний. Во-первых, речь идет о системе, находящейся в состоянии теплового равновесия. Во-вторых, использование гидростатической модели, связывающей давление с координатой слоя газа, допустимо при выполнении определенных условий. Газ должен быть достаточно плотным, таким, чтобы средняя длина свободного пробега его молекул была бы значительно меньше толщины слоя dz . Только в этом случае допустимо говорить о давлении, которое оказывают соседние слои на слой dz . В-третьих, формула (2.56) справедлива не только в рассмотренном случае однородного

поля, но и в случае любого потенциального поля с учетом замечаний, сделанных выше.

Рассмотрим систему, состоящую из N молекул. В малом объеме $dV = dxdydz$ будет находиться dN молекул

$$dN(x, y, z) = n dV = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dxdydz, \quad (2.57)$$

и вероятность $dW(x, y, z)$ обнаружить молекулу в этом объеме определится формуле

$$dW(x, y, z) = \frac{dN(x, y, z)}{N} = \frac{n}{N} dV = \frac{n_0}{N} \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dxdydz. \quad (2.58)$$

Полученное выражение носит название *распределения Больцмана по потенциальным энергиям* (или по координатам) частиц.

Учитывая условие нормировки вероятности

$$\int_V dW(x, y, z) = \int_V \frac{n_0}{N} \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dxdydz = 1, \quad (2.59)$$

найдем

$$n_0 = \frac{N}{\int_V \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dxdydz}, \quad (2.60)$$

где V — объем пространства, занимаемый молекулами системы.

Функция $f(x, y, z)$ распределения Больцмана при этом имеет вид

$$f(x, y, z) = \frac{dW(x, y, z)}{dxdydz} = \frac{n_0}{N} \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right). \quad (2.61)$$

Отметим, что полученные выше выражения содержат потенциальную энергию молекул в поле и их явный вид определяется видом конкретного взаимодействия.

2.9. Газ в однородном поле тяжести

Рассмотрим идеальный газ в однородном поле тяжести Земли. В этом случае $\varepsilon_p = mgh$, и тогда формула (2.56) принимает вид

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \quad (2.62)$$

где n — концентрация молекул на высоте h , а n_0 — их концентрация вблизи поверхности Земли. Концентрация n молекул экспоненциально убывает с высотой, причем скорость убывания зависит от массы молекул и температуры газа (рис. 2.16).

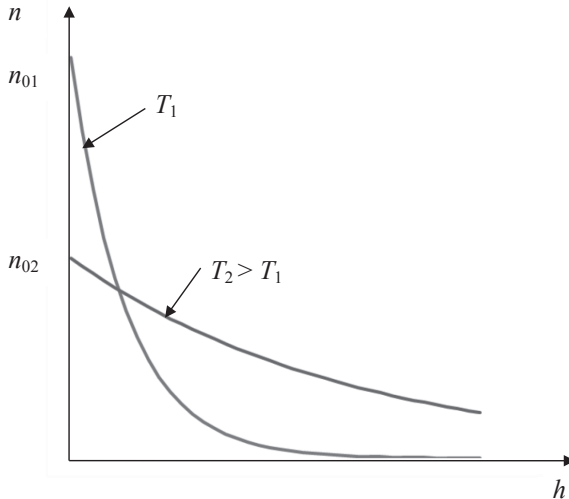


Рис. 2.16

Обратим внимание на концентрацию молекул, которая убывает с ростом температуры, вблизи поверхности Земли. Этот результат легко получается из следующих соображений. Если мысленно выделить в атмосфере высокий цилиндр с единич-

ной площадью основания, то давление, которое газ оказывает на его основание, будет равно весу молекул этого газа, а он остается неизменным при любой температуре: $p_{01} = p_{02}$. Используя уравнение состояния, придем к соотношению

$$\begin{aligned} n_{01}kT_1 &= n_{02}kT_2, \\ \frac{n_{01}}{n_{02}} &= \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Таким же способом можно преобразовать уравнение (2.62). Домножив левую и правую его части на kT , получим выражение

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \quad (2.64)$$

которое называется *барометрической формулой*. Графики зависимости давления газа от высоты при разных температурах приведены на рис. 2.17. Обратим внимание на то, что оба графика выходят из одной точки, соответствующей давлению p_0 .

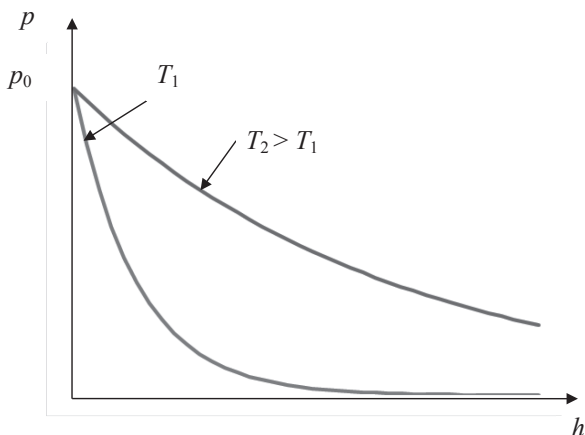


Рис. 2.17

При решении практических вопросов бывает удобно преобразовать показатель степени в формулах (2.62) и (2.63) следующим образом:

$$\frac{m}{k} = \frac{mN_A}{kN_A} = \frac{M}{R}, \quad (2.65)$$

где M — молярная масса газа, R — газовая постоянная. Тогда формулы (2.62) и (2.63) принимают вид:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right), \quad (2.66a)$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right). \quad (2.66b)$$

Есть большой соблазн использовать барометрическую формулу (2.66) для описания земной атмосферы в целом, но сделать этого нельзя — атмосфера Земли далека от теплового равновесия и представляет чрезвычайно сложную и потрясающе интересную систему.

2.10. Атмосфера Земли

Рассмотрим свойства атмосферы Земли в целом и для начала **оценим ее массу**. Сделать это можно очень просто: давление вблизи поверхности Земли равно весу атмосферного столба воздуха в цилиндре с единичной площадью основания. Следовательно, массу M атмосферы можно определить по формуле

$$M = \frac{p_0 S}{g} = \frac{p_0 4\pi R^2}{g} \approx 5,5 \cdot 10^{18} \text{ кг.}$$

Отметим, что при проведении расчетов мы использовали значения $p_0 \approx 10^5$ Па, $g \approx 10 \text{ м/с}^2$ и радиус Земли $R \approx 6,4 \cdot 10^6 \text{ м}$.

С чем связана неравновесность атмосферы? Одной из причин является то, что Земля не может удерживать все молекулы, образующие атмосферу, своим гравитационным полем. В результате хаотических столкновений молекула, находящаяся в верхних слоях атмосферы, может приобрести скорость, превышающую вторую космическую, и покинуть околоземное пространство. К счастью, доля таких молекул крайне мала и за все время жизни Земля потеряла лишь очень малую часть своей атмосферы. А вот Луна, согласно современным представлениям, свою атмосферу потеряла — ее плотность вблизи поверхности в 10^{12} раз меньше, чем у земной атмосферы.

Убедиться в неравновесности атмосферы можно следующим образом. Предположим, что атмосфера пришла в состояние теплового равновесия и к ней можно применить распределение Больцмана. Формула (2.62) получена для *однородного* поля тяжести ($\varepsilon_p = mgh$) и справедлива только вблизи поверхности Земли ($h \ll R_3$). В общем случае для потенциальной энергии молекулы в гравитационном поле необходимо использовать выражение

$$\varepsilon_p = -G \frac{mM}{r}, \quad (2.67)$$

в котором G — гравитационная постоянная, m — масса молекулы, M — масса Земли, r — расстояние от молекулы до центра Земли.

Тогда формула (2.56) принимает вид

$$n = n_\infty \exp\left(\frac{GmM}{rkT}\right). \quad (2.68)$$

Член n_∞ , стоящий перед экспонентой, имеет смысл концентрации молекул в области пространства, в которой потенциальная энергия молекулы равна нулю, что имеет место именно на бесконечности. Таким образом

$$n_\infty = n \exp\left(-\frac{GmM}{rkT}\right), \quad (2.69)$$

а это означает, что концентрация молекул земной атмосферы на бесконечности отлична от нуля, что, естественно, противоречит здравому смыслу.

Химический состав атмосферы весьма сложный и содержит большое количество элементов, но основной вклад дают азот (75,5 %) и кислород (23,1 %). Любопытно, что на третьем месте стоит аргон (1,3 %).

Строение атмосферы можно представить в виде слоев, переходящих один в другой. Нижний слой — *тропосфера* имеет толщину порядка 10 км. В нем сосредоточено более 80 % воздушной массы и практически весь водяной пар. Здесь формируются облака, возникают циклоны и прочие турбулентности. В этом слое температура воздуха убывает с высотой, имея вертикальный градиент $0,65\text{ }^{\circ}\text{C}$ на каждые 100 м, опускаясь до температуры, близкой к $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Следующий слой — *стратосфера*. Он находится в интервале высот от 10 до 50 км. На долю стратосферы приходится менее 20 % воздушной массы. Интересно изменяется температура в этом слое — она практически не меняется до высоты порядка 25 км, оставаясь близкой к температуре минус $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем начинает расти и вблизи высоты 40 км достигает $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего вновь остается практически постоянной (эта область называется *стратопазой*).

Затем начинается *мезосфера*, верхняя граница которой находится на высоте 90–100 км. На ее долю приходится менее 0,3 % массы атмосферы. В этом слое происходит постепенное понижение температуры ($0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$) и наблюдается свечение атмосферы, вызванное фотохимическими процессами, в которых принимают участие колебательно возбужденные молекулы и свободные радикалы.

И, наконец, *термосфера*, граница которой весьма условна и составляет примерно 800 км. Доля термосферы в воздушной массе менее 0,05 %. Температура термосферы вначале растет и на высоте 300 км достигает 1500 К, после чего практически

не меняется. В этом слое происходит интенсивная ионизация молекул воздуха, вызванная космической радиацией и солнечным излучением.

В переходном слое, разделяющем мезо- и термосферы, расположена *линия Кармана*, которую условно считают границей между космическим пространством и земной атмосферой. Она, кстати, является суверенной границей государств. Согласно международным договоренностям ее высота составляет 100 км над уровнем моря. Такой выбор основан на аэродинамических расчетах, согласно которым полет *аэродинамических* устройств становится невозможен, поскольку для создания необходимой подъемной силы требуются скорости, превышающие первую космическую. Полет признается *космическим*, если летательный аппарат преодолевает линию Кармана.

2.11. Опыт Перрена

В 1908 г. Ж. Б. Перрен воспользовался распределением Больцмана для экспериментального определения числа Авогадро. Основная сложность этих опытов была связана с выбором подходящих частиц. Размеры молекул любого вещества слишком малы, чтобы наблюдать их при помощи, допустим, микроскопа. С другой стороны, мельчайшие видимые частицы, помещенные в жидкость, испытывают *броуновское движение*. Под действием беспорядочных ударов молекул жидкости эти частицы начинают участвовать в хаотическом движении, то есть по сути становятся похожими на гигантские молекулы. Трудность заключалась в том, чтобы получить частицы одинаковой массы и размеров. Перрен использовал в качестве исходного материала *гуммигут* — загустевший сок некоторых растений, растущих в Юго-Восточной Азии. Используя сложные методики, в том числе многократное центрифугирование, ему

удалось получить практически одинаковые частицы, имеющие диаметр, близкий к 0,5 мкм. Выбор жидкости, в которую помещались эти частицы, также имел значение. На частицу в жидкости действуют сила тяжести mg и архимедова сила F_A . Чем меньше направленная вниз равнодействующая этих сил, тем более пологий вид будет иметь график зависимости концентрации этих частиц от высоты, поэтому плотность жидкости подбиралась таким образом, чтобы вес Q частиц

$$Q = mg - F_A \quad (2.70)$$

имел минимальное значение.

Эмульсия помещалась в стеклянную кювету, имеющую глубину $h = 0,10$ мм. Наблюдение за частицами осуществлялось при помощи микроскопа, имеющего очень малую глубину зрения $\Delta h = 1$ мкм (рис. 2.18). Количество частиц ΔN , наблюдаемых в слое Δh , измерялось на различных уровнях. Для двух уровней, находящихся на высотах h_1 и h_2 , количество частиц можно представить в виде соотношений (2.62):

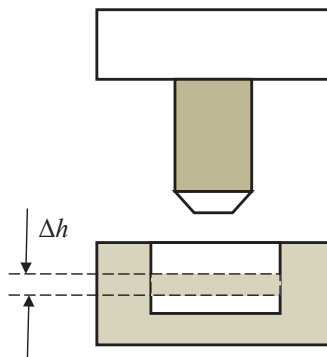


Рис. 2.18

$$\Delta N_1 = n_0 \exp\left(-\frac{Qh_1}{kT}\right) S \Delta h,$$

$$\Delta N_2 = n_0 \exp\left(-\frac{Qh_2}{kT}\right) S \Delta h,$$

где S — площадь поля зрения микроскопа.

Возьмем отношение

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \exp\left(\frac{Q(h_2 - h_1)}{kT}\right)$$

и прологарифмируем его:

$$\ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{Q(h_2 - h_1)}{kT},$$
$$k = \frac{Q(h_2 - h_1)}{T \ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}}.$$

Тогда

$$N_A = \frac{R}{k} = R \frac{T \ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}}{Q(h_2 - h_1)}. \quad (2.71)$$

Полученное таким образом значение числа Авогадро оказалось в интервале $(6,5...7,2) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, что хорошо согласуется со значением $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, полученным в результате иных, более точных экспериментов.

2.12. Система с дискретными уровнями энергии

Распределение Больцмана, описанное выше, предполагает, что потенциальная энергия ϵ_p молекул во внешнем поле принимает непрерывный ряд значений. Однако оказывается, что это не всегда так. Свойства молекул, атомов и других микрочастиц не всегда подчиняются классическим законам, и для их описания необходимо применять законы квантовой механики, из которых следует, что энергия микрочастиц *квантуется*, то есть может принимать только *дискретный* ряд значений. Оказывается, распределение Больцмана можно применять и в этом случае.

Рассмотрим систему, состоящую из N частиц, энергия которых может принимать ряд значений $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ (назовем его *спектром энергий*). Согласно формуле (2.56) число молекул,

имеющих различные значения энергии из указанного спектра, можно записать в виде:

$$\begin{aligned} N_1 &= A \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right), \\ N_2 &= A \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right), \\ &\dots \\ N_n &= A \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right). \end{aligned} \quad (2.72)$$

Вычислим нормировочную постоянную A , входящую в эти формулы,

$$A = \frac{N_1 + \dots + N_n}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)} = \frac{N}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}, \quad (2.73)$$

и определим вероятность обнаружить молекулу в состоянии с энергией ε_i

$$W_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}. \quad (2.74)$$

Естественно, что полная вероятность обнаружить частицу в состоянии с каким-либо значением энергии из заданного спектра равна единице.

Задачи к главе 2

Задача 2.1. Функция распределения для значений величины x задана в виде $f(x) = Ax(a - x)$ и отлична от нуля только в интервале $0 < x < a$. Найти:

а) значение функции f , соответствующее наиболее вероятной величине $x_{\text{вер}}$;

б) средние значения x и x^2 .

Решение. Займемся нормировкой функции распределения $f(x)$:

$$\int_0^a f(x) dx = 1,$$

$$A \int_0^a x(a-x) dx = 1,$$

$$A \left(\int_0^a ax dx - \int_0^a x^2 dx \right) = 1,$$

$$A \cdot \frac{a^3}{6} = 1,$$

$$A = \frac{6}{a^3},$$

и функция распределения принимает вид

$$f(x) = \frac{6}{a^3} x(a-x).$$

Наиболее вероятное значение $x_{\text{вер}}$ соответствует максимуму функции распределения, положение которого найдем из условия экстремума функции:

$$\frac{df(x)}{dx} = 0,$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{6}{a^3} x(a-x) \right) = 0,$$

$$x_{\text{вер}} = \frac{a}{2},$$

$$f(x_{\text{вер}}) = \frac{3}{2a}.$$

Вычисление средних значений производится по формулам (2.10) и (2.12):

$$\langle x \rangle = \int_0^a x f(x) dx = \int_0^a \frac{6}{a^3} x^2 (a-x) dx = \frac{a}{2},$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^a x^2 f(x) dx = \int_0^a \frac{6}{a^3} x^3 (a-x) dx = \frac{3a^2}{10}.$$

Задача 2.2. Частицы распределены в плоской области x так, что их плотность зависит от расстояния r от центра O по закону

$$\rho(r) = A \left(1 - \frac{r}{a} \right), \quad r \leq a,$$

где A — некоторая постоянная. Вычислить:

а) наиболее вероятное расстояние $r_{\text{вер}}$ частиц от центра O ;

б) среднее значение $\langle r \rangle$ расстояния частиц от центра O .

Решение. Пусть N — число частиц этой системы. На расстояниях, лежащих в интервале $(r, r + dr)$, находятся частицы, оказавшиеся в пределах кольца, изображенного на рис. 2.19. Их число

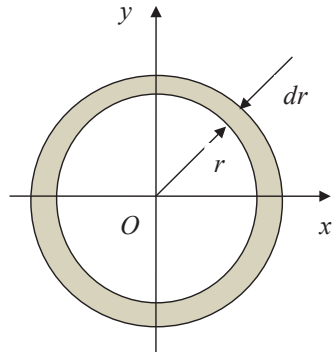


Рис. 2.19

$$dN = \rho(r) 2\pi r dr.$$

Вероятность $dW(r)$ обнаружить частицу в интервале $(r, r + dr)$ найдем как

$$dW(r) = \frac{dN}{N} = \frac{\rho(r) 2\pi r dr}{\int_0^a \rho(r) 2\pi r dr} = \frac{A \left(1 - \frac{r}{a} \right) 2\pi r dr}{\int_0^a A \left(1 - \frac{r}{a} \right) 2\pi r dr} = \frac{6r}{a^2} \left(1 - \frac{r}{a} \right) dr.$$

Тогда функция распределения $f(r)$ принимает вид

$$f(r) = \frac{dW(r)}{dr} = \frac{6r}{a^2} \left(1 - \frac{r}{a}\right).$$

Она имеет максимум при

$$r_{\text{вер}} = \frac{a}{2}.$$

Среднее значение $\langle r \rangle$ вычислим по стандартной схеме

$$\langle r \rangle = \int_0^a r f(r) dr = \int_0^a \frac{6r^2}{a^2} \left(1 - \frac{r}{a}\right) dr = \frac{a}{2}.$$

Видим, что в данной задаче наиболее вероятное и среднее расстояния совпадают.

Задача 2.3. Вычислить долю молекул, имеющих компоненту скорости v_x в интервале значений $(v_x, v_x + dv_x)$, а модуль поперечной компоненты v_{\perp} — в интервале $(v_{\perp}, v_{\perp} + dv_{\perp})$.

Решение. Как следует из формулы (2.34), число dN молекул, компоненты скорости которых лежат в определенных интервалах значений, определяется выражением

$$dN = Nf(v)d\Lambda,$$

где $d\Lambda$ — элемент соответствующего объема в фазовом пространстве скоростей. Точки фазового

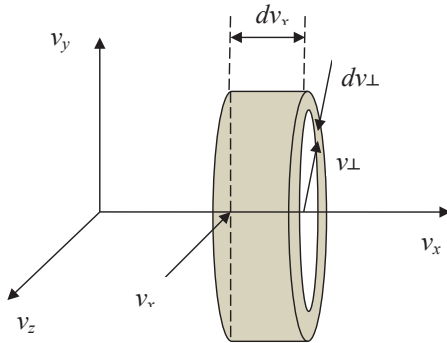


Рис. 2.20

пространства, удовлетворяющие условию задачи, находятся в объеме цилиндрического слоя (рис. 2.20), равном

$$d\Lambda = 2\pi v_{\perp} dv_{\perp} dv_x.$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 dN &= Nf(v)d\Lambda = Nf(v)2\pi v_{\perp}dv_{\perp}dv_x = \\
 &= N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 2\pi v_{\perp}dv_{\perp}dv_x = \\
 &= N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_{\perp}^2)}{2kT}\right) 2\pi v_{\perp}dv_{\perp}dv_x.
 \end{aligned}$$

Доля молекул определится так:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_{\perp}^2)}{2kT}\right) 2\pi v_{\perp}dv_{\perp}dv_x.$$

Задача 2.4. Функция распределения Максвелла по модулю скорости $F(v)$ имеет одинаковые значения при $v_1 = 300$ м/с и $v_2 = 600$ м/с (рис. 2.21). Газ — азот. Найти его температуру.

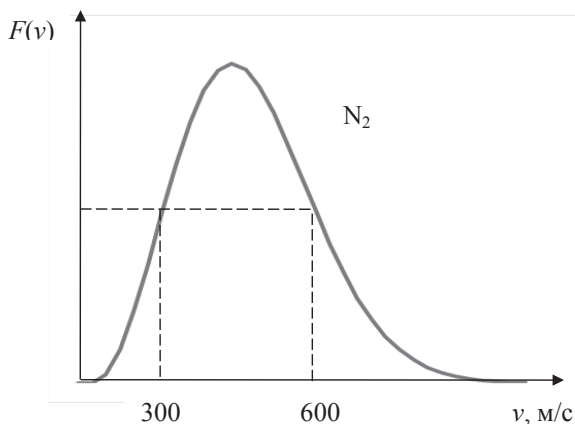


Рис. 2.21

Решение. По условию $F(v_1) = F(v_2)$. Воспользуемся формулой (2.38):

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv_1^2}{2kT} \right) v_1^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv_2^2}{2kT} \right) v_2^2$$

и после несложных преобразований получим ответ

$$T = \frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{4k \ln \frac{v_2}{v_1}} = \frac{M(v_2^2 - v_1^2)}{4R \ln \frac{v_2}{v_1}} = 330 \text{ K}.$$

При переходе к последнему выражению мы воспользовались формулой (2.65).

Задача 2.5. Смесь, состоящая из двух газов (водород и гелий), имеет температуру $T = 300 \text{ K}$. Найти скорость молекул, при которой будут совпадать значения их функций распределения.

Решение. Условие задачи, согласно которому $F_1(v) = F_2(v)$, проиллюстрировано на рис. 2.22. Воспользуемся формулой (2.38):

$$4\pi \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_1 v^2}{2kT} \right) v^2 = 4\pi \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_2 v^2}{2kT} \right) v^2.$$

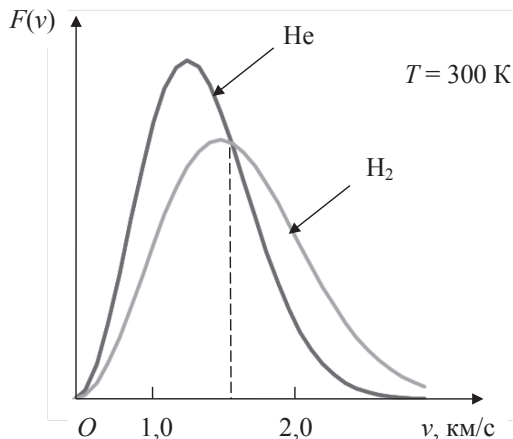


Рис. 2.22

Проведя несложные вычисления, получим

$$v = \sqrt{\frac{3kT \ln \frac{m_2}{m_1}}{m_2 - m_1}} = \sqrt{\frac{3RT \ln \frac{M_2}{M_1}}{M_2 - M_1}} = 1,61 \text{ км/с.}$$

Задача 2.6. Используя распределение Максвелла по компоненте скорости v_x , найти средние значения $\langle v_x \rangle$ и $\langle |v_x| \rangle$.

Решение. Для вычисления средних значений воспользуемся формулами (2.10) и (2.20):

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x \varphi(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x^2 = \\ &= -\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0. \end{aligned}$$

Этот результат вполне понятен — молекулы движутся хаотически.

Для ответа на второй вопрос учтем, что функция $\langle |v_x| \rangle$ четная, тогда

$$\begin{aligned} \langle |v_x| \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} |v_x| \varphi(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} 2 \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x^2 = \\ &= -\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{2kT}{m} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \Big|_0^{\infty} = \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Задача 2.7. Вычислить для идеального газа среднее значение величины $\eta = 1/v$, которую называют обратной скоростью молекул. Температура газа T , масса молекул m .

Решение. Поскольку речь идет о величине скорости, воспользуемся функцией распределения $F(v)$ и тогда согласно формулам (2.11) и (2.38)

$$\begin{aligned}\langle \eta \rangle &= \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{v} F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{1}{v} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv^2 = -4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{kT}{m} \Big|_0^{\infty} = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}.\end{aligned}$$

Отметим, что среднее значение обратной скорости молекул не совпадает с обратным значением средней скорости молекул (см. формулу (2.45)):

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \frac{4}{\pi \langle v \rangle}.$$

Задача 2.8. При истечении молекул газа из сосуда через малое отверстие их распределение по скоростям описывается функцией $F^* = Av^3 \exp(-mv^2/2kT)$. Провести нормировку этой функции распределения и рассчитать значение наиболее вероятной скорости молекул в пучке.

Решение. В этой задаче речь идет о явлении, получившем название *эффузии* — процесс истечения молекул газа из сосуда через отверстие, диаметр которого значительно меньше средней длины свободного пробега молекул.

Проведем нормировку функции F^* исходя из условия

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} F^* dv &= 1, \\ A \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv &= A \frac{1}{2} \int_0^{\infty} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv^2 = 1.\end{aligned}$$

Получили интеграл вида

$$\int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) dx,$$

который легко берется по частям:

$$\int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) dx = \frac{1}{\alpha^2}.$$

Таким образом

$$A \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = A \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = 1,$$

$$A = \left(\frac{m}{2kT}\right)^2,$$

$$F^* = \left(\frac{m}{2kT}\right)^2 v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Наиболее вероятная скорость молекул соответствует максимуму этой функции:

$$\frac{dF^*}{dv} = 0,$$

$$\frac{d}{dv} \left(\left(\frac{m}{2kT}\right)^2 v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right) = 0,$$

$$3v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) - v^3 \frac{mv}{kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0,$$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Задача 2.9. Газ находится в вертикальном сосуде очень большой высоты при температуре T в однородном поле тяжести. Как изменятся показания манометра, расположенного вблизи основания сосуда, при увеличении температуры в η раз?

Решение. Давление p_0 газа на основании сосуда определяется формулой

$$p_0 = \frac{Q}{S},$$

где Q — вес всех молекул газа, S — площадь основания.

Количество молекул газа не меняется с ростом температуры, поэтому давление не изменится. На первый взгляд может показаться, что оно должно возрасти вследствие увеличения интенсивности теплового движения молекул, но не надо забывать, что при этом уменьшается концентрация молекул газа вблизи основания, так как возрастает доля молекул в верхних слоях.

Задача 2.10. Воспользуемся условиями предыдущей задачи, но вопрос сформулируем иначе. Какова высота h , на которой концентрация частиц не изменится?

Решение. Данное условие проиллюстрировано на рис. 2.15. Точка пересечения изображенных на нем графиков соответствует искомой высоте h . Воспользуемся формулой (2.62) и запишем равенство

$$n_{01} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = n_{02} \exp\left(-\frac{mgh}{k\eta T}\right).$$

Проведем несложные преобразования

$$\exp\left(\frac{mgh}{kT}\left(1 - \frac{1}{\eta}\right)\right) = \frac{n_{01}}{n_{02}},$$

$$\frac{mgh}{kT} \frac{\eta - 1}{\eta} = \ln \frac{n_{01}}{n_{02}} = \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \eta$$

и получим ответ

$$h = \frac{kT\eta \ln \eta}{mg(\eta - 1)}.$$

Задача 2.11. Поместим в вертикальный сосуд смесь газов, содержащих молекулы масс m_1 и m_2 ($m_1 < m_2$) и имеющих вблизи дна сосуда концентрации n_{01} и n_{02} соответственно ($n_{01} < n_{02}$). На какой высоте концентрации молекул этих газов будут равны?

Решение. Условие этой задачи проиллюстрируем на рис. 2.23 и вновь воспользуемся формулой (2.62):

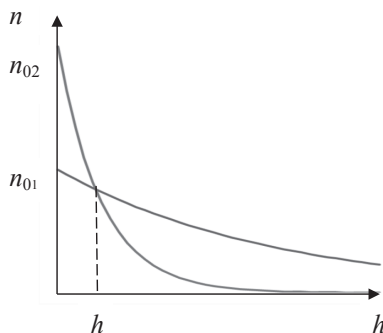


Рис. 2.23

$$n_{01} \exp\left(-\frac{m_1 gh}{kT}\right) = n_{02} \exp\left(-\frac{m_2 gh}{kT}\right).$$

Преобразуем это равенство

$$\exp\left(\frac{mgh}{kT}(m_2 - m_1)\right) = \frac{n_{02}}{n_{01}},$$

$$\frac{mgh}{kT}(m_2 - m_1) = \ln \frac{n_{02}}{n_{01}}.$$

Получим ответ

$$h = \frac{kT \ln \frac{n_{02}}{n_{01}}}{g(m_2 - m_1)}.$$

Задача 2.12. Молекулы находятся в однородном силовом поле при температуре $T = 280$ К. Их концентрация в двух тонких слоях, находящихся на расстоянии $\Delta h = 3,0$ см друг от друга в направлении поля, различаются в $\eta = 2,0$ раза. Чему равна сила, действующая на молекулы со стороны поля?

Решение. Согласно формуле (2.56) концентрация молекул в однородном потенциальном поле, направленном вдоль некоторой оси (допустим, оси h), зависит от параметра h по закону

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right).$$

Связь между потенциальной энергией ε_p молекул и силой F , действующей на них, описывается формулой

$$F = -\frac{d\varepsilon_p}{dh}.$$

Отсюда следует, что

$$\varepsilon_p = -\int F dh = -Fh + C,$$

где C — произвольная постоянная, выбор которой мы сделаем так: будем считать, что $\varepsilon_p = 0$ при $h = 0$, и тогда

$$\varepsilon_p = -Fh,$$

$$n(h) = n_0 \exp\left(\frac{Fh}{kT}\right).$$

Концентрации молекул на выбранных уровнях

$$n(h_1) = n_0 \exp\left(\frac{Fh_1}{kT}\right),$$

$$n(h_2) = n_0 \exp\left(\frac{Fh_2}{kT}\right),$$

и тогда

$$\eta = \frac{n(h_2)}{n(h_1)} = \exp\left(\frac{F(h_2 - h_1)}{kT}\right),$$

$$\ln \eta = \frac{F(h_2 - h_1)}{kT} = \frac{F\Delta h}{kT},$$

$$F = \frac{kT \ln \eta}{\Delta h} = 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ Н}.$$

Задача 2.13. Вычислить среднее значение потенциальной энергии молекул газа, находящихся в однородном поле тяжести Земли при температуре T .

Решение. Для решения этой задачи нам потребуется функция распределения Больцмана для молекул идеального газа в однородном поле тяжести Земли. Запишем распределение Больцмана в виде

$$dW(h) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

и вычислим постоянную Z из условия нормировки

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) dh = \frac{kT}{mg}.$$

Тогда функция распределения Больцмана примет вид

$$f(h) = \frac{dW(h)}{dh} = \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right).$$

Для вычисления среднего значения потенциальной энергии воспользуемся формулой (2.11), которая в нашем случае принимает вид

$$\langle \varepsilon_p \rangle = \langle mgh \rangle = \int_0^{\infty} mghf(h) dh = \frac{(mg)^2}{kT} \int_0^{\infty} h \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) dh.$$

Проведем интегрирование по частям и получим ответ:

$$\langle \varepsilon_p \rangle = kT.$$

Задача 2.14. Молекулы газа находятся в центральном потенциальном поле при температуре T . Их потенциальная энергия описывается формулой $\varepsilon_p = ar^2$ (a — постоянная), и в центре поля концентрация молекул равна n_0 . Найти:

- число молекул газа в слое $(r, r + dr)$;
- общее число молекул газа;
- функцию распределения молекул по расстояниям от центра поля;

г) наиболее вероятное расстояние молекул от центра поля;
 д) концентрацию молекул в центре поля, если температура газа уменьшилась в η раз.

Решение. Согласно формуле (2.56) концентрация молекул газа зависит от их потенциальной энергии по закону

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{ar^2}{kT}\right).$$

Число молекул dN газа в слое $(r, r + dr)$ определим по формуле

$$dN = n dV = n_0 \exp\left(-\frac{ar^2}{kT}\right) 4\pi r^2 dr,$$

где dV — объем тонкого шарового слоя радиуса r и толщиной dr .

Общее количество N молекул газа найдем, проинтегрировав это выражение:

$$N = \int_0^\infty n_0 \exp\left(-\frac{ar^2}{kT}\right) 4\pi r^2 dr = 4\pi n_0 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{ar^2}{kT}\right) r^2 dr.$$

Интеграл в правой части является табличным и относится к семейству интегралов Пуассона. Таким образом

$$N = 4\pi n_0 \cdot \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}}{a^{3/2}} = n_0 \left(\frac{\pi kT}{a}\right)^{3/2}.$$

Вероятность dW обнаружить молекулу в слое $(r, r + dr)$ равна

$$dW = \frac{dN}{N} = \frac{n_0}{N} \exp\left(-\frac{ar^2}{kT}\right) 4\pi r^2 dr = \left(\frac{a}{\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{ar^2}{kT}\right) 4\pi r^2 dr,$$

тогда функция распределения $f(r)$ молекул по расстояниям от центра поля принимает вид

$$f(r) = \frac{dW}{dr} = \left(\frac{a}{\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{ar^2}{kT}\right) 4\pi r^2.$$

Ее максимум соответствует наиболее вероятному расстоянию молекул от центра поля (см. рис. 2.24). Для того чтобы его найти, исследуем функцию распределения на экстремум:

$$\begin{aligned}
 \frac{df(r)}{dr} &= 0, \\
 \frac{d}{dr} \left(\exp \left(-\frac{ar^2}{kT} \right) r^2 \right) &= 0, \\
 -\frac{2ar}{kT} \exp \left(-\frac{ar^2}{kT} \right) r^2 + \left(\exp \left(-\frac{ar^2}{kT} \right) 2r \right) &= 0, \\
 -\frac{ar^2}{kT} + 1 &= 0, \\
 r_{\text{вер}} &= \sqrt{\frac{kT}{a}}.
 \end{aligned}$$

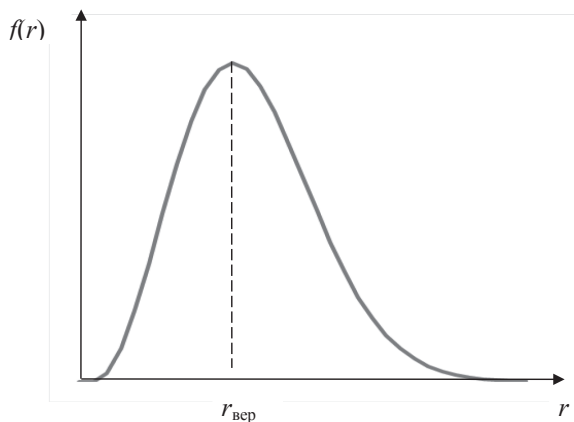


Рис. 2.24

Для ответа на последний вопрос учтем, что полное количество молекул газа не меняется при изменении его температуры:

$$n_{01} \left(\frac{\pi k T_1}{a} \right)^{3/2} = n_{02} \left(\frac{\pi k T_2}{a} \right)^{3/2}, \quad \frac{n_{02}}{n_{01}} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} = \eta^{3/2}.$$

Глава 3. Термодинамическое описание макросистем

3.1. Тепловые процессы

Состояние макросистемы определяется внешними условиями и при любом их изменении состояние также меняется. При этом изменяются и макроскопические параметры, характеризующие это состояние. Процессы, связанные с этими изменениями, называются *тепловыми*.

Тепловые процессы можно разделить на два класса: *равновесные и неравновесные*. Если состояние макросистемы меняется *медленно*, так, что ее параметры в любой момент одинаковы в различных частях системы с требуемой точностью, то процесс — *равновесный*. Его можно представить как непрерывную последовательность равновесных состояний. И это, конечно, идеализация. Реально протекающие процессы — *неравновесные*. Их можно считать равновесными лишь с определенной точностью.

Почему нам так нравятся именно равновесные процессы? По двум причинам. Во-первых, равновесное состояние можно изобразить графически в виде точки на *диаграмме состояний*. Соответственно график равновесного процесса имеет вид определенной кривой на этой диаграмме. Такой процесс изображен на рис. 3.1, где в качестве переменных, откладываемых по осям диаграммы, используются давление p и объем V . Параметры эти могут быть любыми.

Вторая причина связана с тем, что равновесные процессы обладают свойством *обратимости*. Обратимость означает, что можно вернуть систему из конечного состояния в начальное *через ту же последовательность промежуточных состояний*.

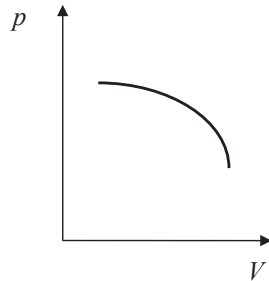


Рис. 3.1

Отметим при этом, что в ряде случаев, весьма редких, кстати, это утверждение не выполняется. Речь здесь идет об *анизотропных* системах, в которых наблюдается явление так называемого *гистерезиса*. В данном разделе такие системы нас интересовать не будут.

Самым простым классом процессов, относящихся к равновесным, являются *изопроцессы*, при протекании которых остаются неизменными количество вещества ν и один из параметров состояния макросистемы — p , V или T . Коротко рассмотрим их, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа (1.14)

$$pV = \nu RT. \quad (3.1)$$

Изотермический процесс. При $T = \text{const}$ правая часть уравнения (3.1) остается неизменной, и тогда

$$pV = \text{const}.$$

Это соотношение носит название закона Бойля — Мариотта.

Изохорический процесс. При $V = \text{const}$ уравнение (3.1) можно преобразовать к виду

$$\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V} = \text{const},$$

$$p \sim T.$$

Мы получили закон Шарля.

Изобарический процесс. При $p = \text{const}$ уравнение (3.1) представим как

$$\frac{V}{T} = \frac{\nu R}{p} = \text{const},$$

$$V \sim T.$$

Полученное соотношение является законом Гей — Люссака.

3.2. Работа газа

При любом изменении объема макросистема совершает работу. В качестве примера рассмотрим газ, заполняющий сосуд цилиндрического сечения S , в котором имеется подвижный поршень (см. рис. 3.2).

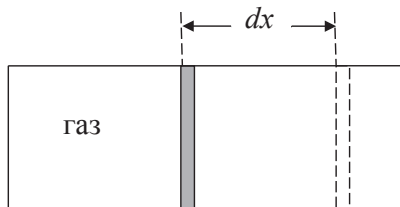


Рис. 3.2

Под действием газа поршень смещается вправо, при этом газ, расширяясь, совершает работу. При перемещении поршня на расстояние dx ее величина

$$\delta A = F dx = p S dx = p dV. \quad (3.2)$$

В этих формулах $F = pS$ — сила давления газа на поршень, $dV = S dx$ — приращение объема газа.

Обратим внимание на то, что при расширении газа $dV > 0$, следовательно, работа газа положительна независимо от типа процесса. При сжатии газа работа отрицательна и при изохорическом процессе она равна нулю.

В процессе расширения или сжатия газа его давление может меняться, поэтому работа, совершаемая газом при конечном изменении его объема, вычисляется интегрированием выражения (3.2)

$$A = \int \delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (3.3)$$

Мы знаем, что определенному интегралу можно сопоставить площадь под графиком подынтегральной функции, в нашем случае — график давления газа. Это положение показано на рис. 3.3. Как следует из этого рисунка, на первом участке процесса газ расширяется от объема V_1 до V_2 , совершая положительную работу. На втором происходит его сжатие до объема V_3 , при котором работа газа отрицательна.

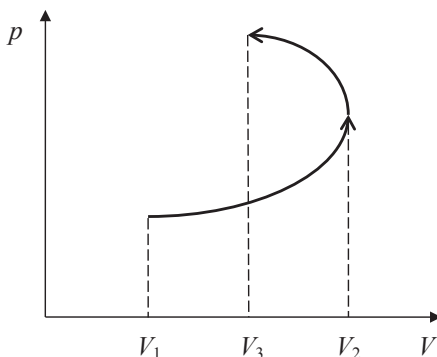


Рис. 3.3

Рассмотрим численный расчет работы на примере изотермического процесса:

$$p = \frac{\nu RT}{V},$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.4)$$

Переход системы из начального состояния в конечное возможен различными путями. Работа, совершаемая газом в процессе 1-*a*-2, больше, чем работа в процессе 1-*b*-2 (рис. 3.4). Из этого следует важный вывод: *работа — функция процесса*, она зависит от пути перехода из начального состояния в конечное. Чтобы подчеркнуть это, мы использовали для элементарной работы обозначение δA , а не dA , как в механике.

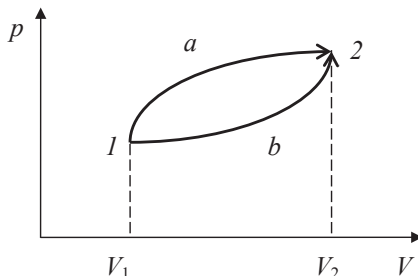


Рис. 3.4

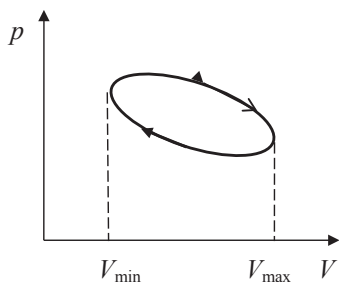


Рис. 3.5

В *круговом процессе* система, выйдя из начального состояния, возвращается в него же, совершив некий процесс (рис. 3.5). Работа, совершенная системой при этом, определяется площадью фигуры, ограниченной графиком процесса. Если точка на графике, характеризующая состояние системы, совершает перемещение по часо-

вой стрелке, то результирующая работа будет положительной. В противном случае она будет иметь знак «минус».

3.3. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики является одним из фундаментальных физических законов, используемых для описания поведения макросистем, — это закон сохранения энергии применительно к тепловым процессам. По сути это — постулат, в основе которого лежит колоссальный экспериментальный материал, накопленный за многие годы исследований.

Для его формулировки требуются три величины: работа A , которую мы только что рассмотрели на примере идеального газа, внутренняя энергия U , введенная в п. 1.5, и количество теплоты Q , физический смысл которой мы сейчас рассмотрим.

Количество теплоты Q характеризует процесс *теплопередачи*, при котором происходит изменение внутренней энергии тела за счет внутренней энергии других тел. Так, при тепловом контакте тел, имеющих различную температуру, холодное тело будет нагреваться, а теплое — остывать. Физическая природа этого явления заключается в том, что в результате тепло-

вого движения молекулы при столкновениях обмениваются кинетической энергией.

Первое начало утверждает, что изменение внутренней энергии ΔU системы происходит в результате работы A' , совершенной над системой внешними силами, и вследствие процесса теплопередачи Q

$$\Delta U = A' + Q. \quad (3.5)$$

Отметим при этом, что более распространенная формулировка первого начала выглядит несколько иначе. Система в ходе процесса совершает работу A , которая со знаком «минус» равна работе внешних сил: $A = -A'$. И тогда

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.6)$$

В таком виде первое начало термодинамики формулируется следующим образом: *количество теплоты Q , подведенное к системе, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы A над внешними телами.*

Применим первое начало к изопроцессам.

Изотермический процесс протекает при постоянной температуре, т.е. $\Delta U = 0$. Поэтому

$$Q = A = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.7)$$

Таким образом, все тепло, подводимое к системе, идет на увеличение ее внутренней энергии.

При **изохорическом процессе** остается неизменным объем газа, следовательно, работа $A = 0$ и, согласно формуле (1.26),

$$Q = \Delta U = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1}. \quad (3.8)$$

Расширение газа в ходе **изобарического процесса** сопровождается увеличением его температуры, поэтому

$$Q = \Delta U + A = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1} + \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1} + p \Delta V =$$

$$= \frac{\nu \gamma R \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{\nu \gamma p \Delta V}{\gamma - 1}. \quad (3.9)$$

При преобразовании мы воспользовались уравнением состояния (1.14).

Соотношение (3.6) называют *интегральной* формой первого начала термодинамики. *Дифференциальная* форма записи этого соотношения имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} + p dV. \quad (3.10)$$

Обратим внимание на то, что количество теплоты δQ зависит от работы δA и поэтому также является *функцией процесса*, о чем свидетельствует значок δ .

3.4. Адиабатический процесс

Адиабатическим называется процесс, в ходе которого отсутствует теплообмен с окружающей средой: $Q = 0$. Тогда уравнение (3.10) принимает вид

$$dU + p dV = 0. \quad (3.11)$$

Преобразуем первый член в левой части этого выражения:

$$dU = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} = \frac{1}{\gamma - 1} d(\nu R T) = \frac{1}{\gamma - 1} d(pV) = \frac{dpV + p dV}{\gamma - 1}, \quad (3.12)$$

тогда

$$\begin{aligned}\frac{dpV + pdV}{\gamma - 1} + pdV &= 0, \\ dpV + \gamma pdV &= 0, \\ \frac{dp}{p} &= -\gamma \frac{dV}{V}.\end{aligned}$$

Проинтегрируем это равенство:

$$\begin{aligned}\int \frac{dp}{p} &= -\gamma \int \frac{dV}{V}, \\ \ln p &= -\gamma \ln V + \ln(\text{const}), \\ pV^\gamma &= \text{const}.\end{aligned}\tag{3.13}$$

Полученное уравнение носит название *уравнения Пуассона* и описывает адиабатический процесс. Параметр γ называют *показателем адиабаты*. Он зависит от структуры молекул и определяется по формуле (1.25).

Параметр $\gamma > 1$ для молекул любого сорта, поэтому график адиабаты идет более круто, чем график изотермы (рис. 3.6).

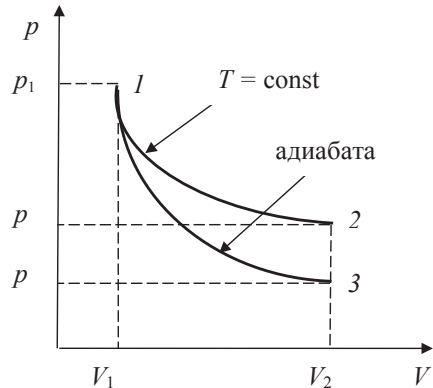


Рис. 3.6

При решении многих задач удобно использовать в уравнении Пуассона переменные T и V . Для этого достаточно учесть, что $p \sim T/V$, и тогда

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}.\tag{3.14}$$

Вычислим работу, совершаемую газом при адиабатическом процессе, полагая, что первоначальные параметры газа p_1 и V_1 :

$$pV^\gamma = p_1V_1^\gamma,$$

$$p = \frac{p_1V_1^\gamma}{V^\gamma}.$$

Тогда

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{p_1V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) =$$

$$= \frac{p_1V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \quad (3.15)$$

Отметим, что если система совершает положительную работу ($A > 0$), то внутренняя энергия системы уменьшается, причем $\Delta U = -A$. Это означает, что работа совершается за счет *убыли* внутренней энергии системы. В обратном случае внутренняя энергия будет возрастать.

3.5. Теплоемкость идеального газа

Теплоемкостью C тела называют величину, равную количеству теплоты, которое требуется сообщить телу, чтобы изменить его температуру на 1 К:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.16)$$

и ее размерность $[C] = \text{Дж/К}$.

Удельной теплоемкостью $c_{\text{уд}}$ называют величину, равную количеству теплоты, которое требуется сообщить 1 кг вещества, чтобы изменить его температуру на 1 К:

$$c_{\text{уд}} = \frac{\delta Q}{mdT}. \quad (3.17)$$

Она имеет размерность $[c_{\text{уд}}] = \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

В дальнейшем нас будет интересовать *молярная теплоемкость* c , равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить 1 молю вещества, чтобы изменить его температуру на 1 К:

$$c = \frac{\delta Q}{\nu dT}. \quad (3.18)$$

Ее размерность $[c] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Теплоемкость вещества определяется количеством теплоты, подводимым к системе в том или ином процессе, следовательно, она также является *функцией процесса*.

Рассмотрим теплоемкость идеального газа при различных изопроцессах.

1. Изохорический процесс. Согласно формуле (3.8)

$$c_V = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{\nu R dT}{(\gamma - 1)\nu dT} = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (3.19)$$

Индекс V , появившийся у теплоемкости, означает, что это теплоемкость газа при постоянном объеме.

2. Изобарический процесс. Тепло, подводимое к системе в этом случае, определяется выражением (3.9)

$$\delta Q = \frac{\gamma \nu R dT}{\gamma - 1},$$

поэтому

$$c_p = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{\gamma \nu R dT}{(\gamma - 1)dT} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}. \quad (3.20)$$

В данном случае индекс p указывает на то, что это теплоемкость газа при его постоянном давлении.

Сопоставляя формулы (3.19) и (3.20), видим, что

$$\frac{c_p}{c_V} = \gamma \quad (3.21)$$

и

$$c_p - c_v = R. \quad (3.22)$$

Последнее равенство указывает на то, что $c_p > c_v$. Этот результат понятен — при постоянном объеме все тепло, передаваемое газу, идет на его нагрев, тогда как при изобарическом процессе тепло идет не только на нагрев газа, но и на работу, совершаемую газом над внешними телами.

Теплоемкость **изотермического процесса** величина экзотическая. Действительно: при постоянной температуре $dT = 0$, и

$$c_T \rightarrow \pm\infty. \quad (3.23)$$

Смысл этого выражения заключается в следующем. При изотермическом процессе система получает (или отдает) тепло, но ее температура при этом не меняется — система ведет себя так, как если бы она обладала бесконечной теплоемкостью.

При **адиабатическом процессе** $\delta Q = 0$, значит, $c = 0$.

3.6. Политропические процессы

Политропическими называются процессы, при протекании которых теплоемкость системы остается неизменной: $c = \text{const}$. Это большой и важный класс равновесных процессов, включающий в себя и изопроцессы.

Получим уравнение политропического процесса. Для этого воспользуемся формулами (3.18), (3.10) и (3.19):

$$c = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{R}{\gamma - 1} + \frac{pdV}{\nu dT} = c_v + \frac{pdV}{\nu dT}.$$

Будем считать для простоты, что $\nu = 1$ моль.

Тогда $p = RT/V$,

$$\frac{c - c_V}{R} = \frac{TdV}{VdT},$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{c - c_V} \frac{dV}{V}.$$

Введем обозначение

$$\frac{R}{c - c_V} = 1 - n \quad (3.24)$$

и проинтегрируем полученное равенство:

$$\int \frac{dT}{T} = (1 - n) \int \frac{dV}{V},$$

$$\ln T = (1 - n) \ln V + \ln(\text{const}),$$

$$TV^{n-1} = \text{const}, \quad (3.25)$$

или, с учетом того, что $T \sim pV$,

$$pV^n = \text{const}. \quad (3.26)$$

Уравнения (3.25) и (3.26) называются *уравнениями политропического процесса*, а параметр n — *показателем политропы*. Как следует из формулы (3.23),

$$n = 1 - \frac{R}{c - c_V} = \frac{c - c_V - R}{c - c_V} = \frac{c - c_p}{c - c_V}. \quad (3.27)$$

Видим, что при $n = 0$ получается уравнение изобарического процесса, при $n = 1$ — изотермического, при $n = \gamma$ — адиабатического. Изохорическому процессу соответствует значение $n \rightarrow \infty$.

Мы знаем из опыта, что c — теплоемкость некоторого процесса, поэтому формула (3.27) дает возможность найти n и получить уравнение, описывающее этот процесс.

С другой стороны, используя выражение (3.23), можно выразить теплоемкость газа в политропическом процессе:

$$c - c_V = \frac{R}{1 - n},$$

$$c = c_V + \frac{R}{1 - n} = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1}. \quad (3.28)$$

Это выражение позволяет сделать важный и, казалось бы, странный вывод — теплоемкость системы может принимать отрицательные значения! Это происходит в случаях, когда

$$1 < n < \gamma.$$

$$\frac{R}{n - 1} > \frac{R}{\gamma - 1} > 0,$$

$$0 < n - 1 < \gamma - 1,$$

$$1 < n < \gamma. \quad (3.29)$$

Речь идет о политропических процессах, занимающих промежуточное положение между изотермическим и адиабатическим процессами (см. рис. 3.6). При их протекании система получает некоторое количество теплоты ($\delta Q > 0$), но при этом совершает настолько большую работу, что на ее выполнение расходуется не только подведенное тепло, но и часть внутренней энергии системы ($dU < 0$).

Формулу для работы легко получить так:

$$A = Q - \Delta U = \nu c \Delta T - \nu c_V \Delta T =$$

$$= \nu (c - c_V) \Delta T = \frac{\nu R \Delta T}{1 - n}. \quad (3.30)$$

Из нее следует, что при повышении температуры работа будет положительной (газ расширяется) только при $n < 1$ (в частности, при $n < 0$).

Задачи к главе 3

Задача 3.1. Моль газа, имеющего температуру T , находится в вертикальном цилиндре под невесомым поршнем, с внешней стороны которого поддерживается атмосферное давление (рис. 3.7). Под действием внешней силы поршень медленно поднимают. Чему равна работа этой силы, если объем газа увеличился в n раз? Процесс — изотермический.

Решение. Пусть первоначально поршень площадью S находился на расстоянии x_0 от основания цилиндра. Газ в сосуде имел давление p_0 и занимал объем $V_0 = Sx_0$. По мере подъема поршня давление газа в сосуде будет уменьшаться, а поскольку процесс изотермический, то

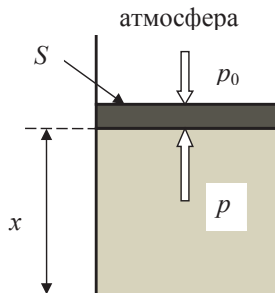


Рис. 3.7

$$pV = p_0V_0,$$

$$p = \frac{p_0V_0}{V} = \frac{p_0x_0}{x}.$$

Величина внешней силы, поднимающей поршень, определится как

$$F = (p_0 - p)S = p_0 \left(1 - \frac{x_0}{x} \right) S,$$

тогда работа этой силы будет равна

$$\begin{aligned} A &= \int_{x_0}^x F dx = \int_{x_0}^x p_0 \left(1 - \frac{x_0}{x} \right) S dx = \\ &= p_0 S ((n-1)x_0 - x_0 \ln n) = p_0 S x_0 ((n-1) - \ln n) = \\ &= p_0 V_0 ((n-1) - \ln n) = RT((n-1) - \ln n). \end{aligned}$$

Задача 3.2. В закрытом горизонтальном цилиндрическом сосуде имеется подвижный поршень, делящий его пополам (рис. 3.8). Под действием внешней силы поршень смещается

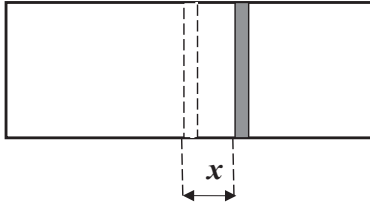


Рис. 3.8

вправо таким образом, что объем левой части цилиндра становится в η раз больше объема правой части. Найти работу этой силы. Первоначальное давление газа p_0 , объем цилиндра $2V_0$. Процесс считать изотермическим.

Решение. При смещении поршня на величину x давление в частях цилиндра изменится. Для левой части

$$p_1(V_0 + Sx) = p_0V_0,$$

$$p_1 = \frac{p_0V}{(V_0 + Sx)},$$

а для правой

$$p_2 = \frac{p_0V}{(V_0 - Sx)}.$$

Величина внешней силы будет равна

$$\begin{aligned} F &= \Delta p S = (p_2 - p_1)S = \\ &= p_0V_0S \left(\frac{1}{(V_0 - Sx)} - \frac{1}{(V_0 + Sx)} \right) = \frac{2p_0V_0S^2x}{V_0^2 - S^2x^2}. \end{aligned}$$

Для вычисления работы необходимо взять интеграл

$$\begin{aligned} A &= \int_0^x F dx = \int_0^x \frac{2p_0V_0S^2x}{V_0^2 - S^2x^2} dx = \\ &= p_0V_0 \int_0^x \frac{d(S^2x^2)}{V_0^2 - S^2x^2} = p_0V_0 \ln \left| \frac{V_0^2}{V_0^2 - S^2x^2} \right|. \end{aligned}$$

Величина X определяется соотношением объемов левой и правой частей:

$$\frac{V_0 + SX}{V_0 - SX} = \eta,$$

$$X = \frac{V_0(\eta - 1)}{S(\eta + 1)},$$

и тогда окончательное выражение для работы принимает весьма простой вид

$$A = p_0 V_0 \ln \frac{(\eta + 1)^2}{4\eta}.$$

Задача 3.3. Идеальный газ ($\nu = 3$ моль) расширили при постоянной температуре $T_0 = 273$ К так, что его объем увеличился в $n = 5$ раз. Затем газ, не меняя объема, нагрели до температуры, при которой давление газа оказалось равным первоначальному. Количество теплоты, полученное газом за весь процесс, $Q = 80$ кДж. Чему равна постоянная адиабаты γ этого газа?

Решение. Количество теплоты, полученное газом,

$$Q = Q_1 + Q_2.$$

Для изотермического процесса согласно формуле (3.4)

$$Q_1 = \nu R T_0 \ln n.$$

При этом давление газа уменьшилось в n раз: $p = p_0/n$.

Во втором процессе при $V = \text{const}$ увеличение давления сопровождается соответствующим ростом температуры: $T = n T_0$. Воспользуемся формулой (3.8):

$$Q_2 = \Delta U = \frac{\nu R (T - T_0)}{\gamma - 1} = \frac{\nu R T_0 (n - 1)}{\gamma - 1}.$$

Таким образом

$$Q = \nu RT_0 \ln n + \frac{\nu RT_0 (n-1)}{\gamma-1} = \nu RT_0 \left(\ln n + \frac{\nu(n-1)}{\gamma-1} \right).$$

Нам осталось выделить из этого выражения параметр γ :

$$\begin{aligned} \frac{n-1}{\gamma-1} &= \frac{Q}{\nu RT_0} - \ln n, \\ \gamma-1 &= \frac{n-1}{\frac{Q}{\nu RT_0} - \ln n}, \\ \gamma &= 1 + \frac{n-1}{\frac{Q}{\nu RT_0} - \ln n} = 1,4. \end{aligned}$$

Это значение параметра γ соответствует двухатомным молекулам.

Задача 3.4. Идеальный газ массой $m = 0,50$ кг нагрели на $\Delta T = 10$ К один раз не меняя его объем, а второй — при постоянном давлении. Во втором случае для этого потребовалось тепла на $\Delta Q = 1,48$ кДж больше, чем в первом. Какова молярная масса этого газа?

Решение. В первом случае процесс — изохорический. Согласно выражению (3.8)

$$Q_V = \Delta U = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma-1}.$$

Во втором случае мы имеем дело с изобарическим процессом и по формуле (3.9)

$$Q_p = \frac{\nu \gamma R \Delta T}{\gamma-1}$$

По условию задачи

$$\Delta Q = Q_p - Q_V = \nu R \Delta T = \frac{m}{M} R \Delta T.$$

Таким образом

$$M = \frac{m R \Delta T}{\Delta Q} = 28 \text{ г/моль}.$$

Этот газ — азот.

Задача 3.5. При адиабатическом сжатии кислорода его давление увеличилось в $n = 10$ раз. Начальная температура газа $T_1 = 290$ К. Найти:

- а) конечную температуру T газа;
- б) работу внешних сил.

Решение. Получим уравнение адиабаты в переменных p и T , взяв за основу формулу (3.14),

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}.$$

Воспользуемся соотношением $V \sim T/p$, вытекающим из уравнения Менделеева — Клапейрона, и получим

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}.$$

Таким образом

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = T_1^\gamma p_1^{1-\gamma},$$

$$T = T_1 \left(\frac{p_1}{p} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 n^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 560 \text{ К}.$$

При вычислениях мы учли, что для кислорода $\gamma = 1,40$. Для нахождения работы газа применим формулу (3.15)

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) =$$

$$= \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - n^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) = -5,6 \text{ кДж.}$$

Работа внешних сил имеет такое же значение со знаком плюс

$$A_{\text{внеш}} = -A = 5,6 \text{ кДж.}$$

Задача 3.6. Во сколько раз отличаются работы по сжатию газа для адиабатического и изотермического процессов? Газ — азот, степень сжатия равна η .

Решение. Согласно формуле (3.15) работа газа при адиабатическом сжатии

$$A_{\text{адиаб}} = A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{\nu RT}{\gamma - 1} (1 - \eta^{\gamma-1}) = -\frac{\nu RT}{\gamma - 1} (\eta^{\gamma-1} - 1).$$

Работа при изотермическом сжатии определяется выражением (3.4)

$$A_T = \nu RT \ln \frac{V}{V_1} = -\nu RT \ln \eta.$$

Отношение этих работ равно отношению работ внешних сил:

$$\frac{A_{\text{адиаб}}}{A_T} = \frac{(\eta^{\gamma-1} - 1)}{(\gamma - 1) \ln \eta} = 1,4.$$

Напомним, что для азота $\gamma = 1,4$, но совпадение этого параметра с ответом носит случайный характер.

Задача 3.7. Найти постоянную адиабаты γ для смеси, содержащей $\nu_1 = 3,0$ моля углекислого газа и $\nu_2 = 2,0$ моля кислорода. Газы — идеальные.

Решение. Согласно формуле (3.21)

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{Q_p}{Q_v}.$$

Воспользуемся выражением (3.9):

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V,$$

$$Q_v = \Delta U,$$

где p — давление смеси газов.

Тогда

$$p\Delta V = (p_1 + p_2)\Delta V = (v_1 + v_2)R\Delta T.$$

Таким образом

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{Q_p}{Q_v} = \frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta U} = 1 + \frac{p\Delta V}{\Delta U} = \\ &= 1 + \frac{(v_1 + v_2)R\Delta T}{\frac{v_1 R\Delta T}{\gamma_1 - 1} + \frac{v_2 R\Delta T}{\gamma_2 - 1}} = 1 + \frac{(v_1 + v_2)}{\frac{v_1}{\gamma_1 - 1} + \frac{v_2}{\gamma_2 - 1}} = \\ &= \frac{v_1 \gamma_1 (\gamma_2 - 1) + v_2 \gamma_2 (\gamma_1 - 1)}{v_1 (\gamma_2 - 1) + v_2 (\gamma_1 - 1)} = 1,33. \end{aligned}$$

Задача 3.8. Объем газа ($\nu = 1$ моль) убывает с ростом температуры по закону $V = a/T$, a — постоянная. Чему равно количество теплоты Q , подведенное к системе, если температура изменилась на величину ΔT ?

Решение. Перепишем соотношение, данное в условии, в виде

$$TV = a$$

и сравним его с формулой (3.25). Мы видим, что речь идет о политропическом процессе с показателем политропы $n = 2$, при этом теплоемкость газа c , согласно выражению (3.28),

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = \frac{(2 - \gamma)R}{\gamma - 1}.$$

Тогда

$$Q = c\Delta T = \frac{(2 - \gamma)R\Delta T}{\gamma - 1}.$$

Задача 3.9. При увеличении объема газа в η раз его давление возрастает по закону $p = aV$, a — постоянная. Показатель адиабаты газа γ . Найти:

- а) молярную теплоемкость газа в этом процессе;
- б) работу газа;
- в) изменение его внутренней энергии.

Решение. Запишем формулу, данную в условии задачи, в виде $pV^{-1} = \text{const}$. Мы получили уравнение политропы с показателем $n = -1$. Поэтому теплоемкость газа (см. формулу (3.28)) будет равна

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} + \frac{R}{2} = \frac{(\gamma + 1)R}{2(\gamma - 1)}.$$

Работу газа найдем по формуле (3.3)

$$A = \int_{V_0}^{\eta V_0} p dV = \int_{V_0}^{\eta V_0} aV dV = \frac{aV^2}{2} \Big|_{V_0}^{\eta V_0} = \frac{aV_0^2(\eta^2 - 1)}{2}.$$

Изменение внутренней энергии ΔU найдем так:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{\nu RT - \nu RT_0}{\gamma - 1} = \frac{pV - p_0V_0}{\gamma - 1} = \frac{aV^2 - aV_0^2}{\gamma - 1} = \\ &= \frac{a(V^2 - V_0^2)}{\gamma - 1} = \frac{aV_0^2(\eta^2 - 1)}{\gamma - 1}. \end{aligned}$$

Задача 3.10. В цилиндре, закрытом с обоих концов, находится подвижный поршень, прикрепленный пружиной к правому

торцу цилиндра. В правой части цилиндра — вакуум (рис. 3.9). Если в левой части газ отсутствует, поршень прилегает к левому торцу и пружина при этом не деформирована. Затем в левую часть запускают газ

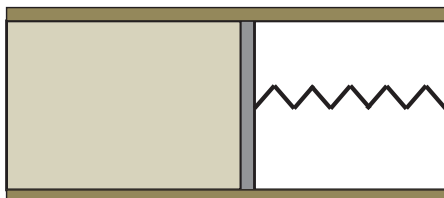


Рис. 3.9

и начинают нагревать его через левый торец. Поршень и боковые стенки не проводят тепло. Какова теплоемкость газа в этом процессе? Показатель адиабаты газа γ .

Решение. При запуске газа и его последующем нагревании поршень смещается вправо с одновременной деформацией пружины, т. е. давление газа растет с увеличением его объема

$$p = \frac{F_{\text{упр}}}{S} = \frac{kx}{S}.$$

В этом выражении S — площадь поршня, x — деформация пружины, k — ее жесткость. Объем газа равен $V = Sx$, поэтому

$$p = \frac{kV}{S^2}.$$

Воспользуемся уравнением состояния

$$p = \frac{RT}{V},$$

и тогда

$$\frac{T}{V^2} = \frac{k}{RS^2} = \text{const},$$

$$TV^{-2} = \text{const}.$$

Мы пришли к уравнению политропы с показателем $n = -2$. Теплоемкость газа при этом определяется по формуле (3.27):

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} + \frac{R}{2} = \frac{(\gamma + 1)R}{2(\gamma - 1)}.$$

Мы получили тот же ответ, что и в предыдущей задаче.

Любопытным является то обстоятельство, что этот результат, по сути, определяется только сортом газа и не зависит от жесткости пружины и параметров цилиндра.

Задача 3.11. Давление идеального газа ($\nu = 1$ моль), имеющего показатель адиабаты γ , меняется в ходе процесса по закону $p \sim T^\alpha$, α — постоянная. Вычислить:

а) молярную теплоемкость газа. При каком условии она будет отрицательной?

б) работу, совершенную газом, если его температура изменилась на ΔT в ходе процесса.

Решение. Исходя из условия задачи:

$$p \sim T^\alpha, \quad p T^{-\alpha} = \text{const.}$$

Из уравнения состояния следует, что $p \sim V/T$, поэтому

$$T^{1-\alpha} V^{-1} = \text{const.},$$

$$T V^{\frac{1}{\alpha-1}} = \text{const.}$$

Как следует из уравнения (3.25),

$$n - 1 = \frac{1}{\alpha - 1},$$

поэтому теплоемкость газа в этом процессе определится выражением (3.28):

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = \frac{R}{\gamma - 1} + R(1 - \alpha) = R \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} - \alpha \right).$$

Теплоемкость газа будет отрицательной, если

$$\alpha > \frac{\gamma}{\gamma - 1}.$$

Работу газа найдем по формуле (3.29):

$$A = \frac{R \Delta T}{1 - n} = (1 - \alpha) R \Delta T.$$

Задача 3.12. В ходе политропического процесса с показателем политропы $n = 1,50$ температура аргона ($\nu = 1$ моль) увеличилась на $\Delta T = -26$ К. Найти:

- а) количество теплоты, полученное газом;
- б) совершенную газом работу.

Решение. Показатель адиабаты аргона $\gamma = 5/3$, поэтому его теплоемкость в этом процессе, определенная по формуле (3.28), равна

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = -4,16 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Тогда

$$Q = c\Delta T = 0,11 \text{ кДж}.$$

Работу найдем, используя выражение (3.30):

$$A = \frac{R\Delta T}{1 - n} = 0,43 \text{ кДж}.$$

Задача 3.13. Газ совершает процесс, в ходе которого убыль его внутренней энергии совпадает с теплом, подводимым к газу. Какова молярная теплоемкость газа, если его показатель адиабаты γ ?

Решение. На первый взгляд, довольно странное условие — тепло подводится, а температура газа понижается! Но мы уже обсуждали такую ситуацию в п. 3.6.

Итак, согласно условию,

$$\begin{aligned}\delta Q &= -dU, \\ \delta A + dU &= -dU, \\ p dV &= -2 \frac{\nu R dT}{\gamma - 1}.\end{aligned}$$

Из уравнения состояния следует, что

$$p = \frac{\nu R T}{V},$$

и тогда

$$\frac{TdV}{V} = -2 \frac{dT}{\gamma - 1},$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{\gamma - 1}{2} \frac{dV}{V}.$$

Проинтегрируем это равенство

$$\int \frac{dT}{T} = -\frac{\gamma - 1}{2} \int \frac{dV}{V}$$

и получим

$$\ln T = -\frac{\gamma - 1}{2} \ln V + \ln \text{const},$$

$$TV^{\frac{\gamma - 1}{2}} = \text{const}.$$

Это уравнение политропы, в котором

$$n - 1 = \frac{\gamma - 1}{2}.$$

Теплоемкость при этом будет равна

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = -\frac{R}{\gamma - 1}.$$

Задача 3.14. Внутренняя энергия идеального газа зависит от его объема по закону $U \sim V^\alpha$, α — постоянная. При расширении газа его внутренняя энергия изменилась на ΔU . Считая показатель адиабаты газа равным γ , вычислить:

- а) молярную теплоемкость газа;
- б) его работу в ходе процесса.

Решение. Согласно условию задачи

$$U \sim V^\alpha,$$

$$U = \beta V^\alpha, \quad \beta = \text{const}.$$

$$\frac{\nu RT}{\gamma - 1} = \beta V^\alpha,$$

$$p = \beta(\gamma - 1)V^{\alpha-1},$$

$$pV^{1-\alpha} = \beta(\gamma - 1) = \text{const}.$$

Мы получили уравнение политропического процесса с показателем политропы $n = 1 - \alpha$. Теплоемкость газа в этом процессе

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = \frac{R}{\gamma - 1} + \frac{R}{\alpha}.$$

Работу газа вычислим по формуле

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \beta(\gamma - 1)V^{\alpha-1} dV =$$

$$= \frac{\beta(\gamma - 1)}{\alpha} (V_2^\alpha - V_1^\alpha) = \frac{(\gamma - 1)}{\alpha} \Delta U.$$

Знак работы определяется знаком приращения внутренней энергии. При увеличении температуры газа работа будет положительной.

Глава 4. Энтропия.

Второе начало термодинамики

4.1. Энтропия

В 1865 г. Р. Клаузиус ввел в термодинамику новую физическую величину — *энтропию* и сделал это исходя из чисто теоретических соображений, что называется «на кончике пера». Несмотря на то, что не существует приборов, которые позволяли бы непосредственно измерять энтропию, это понятие оказалось чрезвычайно полезным в физике и не только в ней. Клаузиус определил энтропию S через ее бесконечно малое приращение

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.1)$$

Смысл этого равенства заключается в следующем. На бесконечно малом участке процесса, в котором температура не претерпевает изменений и равна T , система получает бесконечно малое количество теплоты δQ . При этом энтропия приобретает элементарное приращение dS . Обратим внимание на то, что изменение энтропии *не зависит* от типа процесса и является *функцией состояния* системы. Это утверждение мы обоснуем чуть ниже.

В случае конечного процесса выражение (4.11) нужно проинтегрировать:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{(1,2)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.2)$$

Интеграл в правой части этого равенства часто называют *интегралом приведенных теплот*.

Отметим важное обстоятельство. Равенства (4.1) и (4.2) соответствуют равновесным процессам и превращаются в неравенства в случае процессов неравновесных:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \quad \Delta S > \int_{(1,2)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.3)$$

Преобразуем равенство (4.1) к виду

$$\delta Q = TdS \quad (4.4)$$

и проинтегрируем его, предполагая, что система совершает некий процесс:

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS. \quad (4.5)$$

Этот процесс, изображенный в виде графика в координатах T - S на рис. 4.1, позволяет определить количество теплоты, полученное системой, как площадь под соответствующей кривой.

Применим первое начало термодинамики и преобразуем равенство (4.1), считая, что система представляет собой идеальный газ:

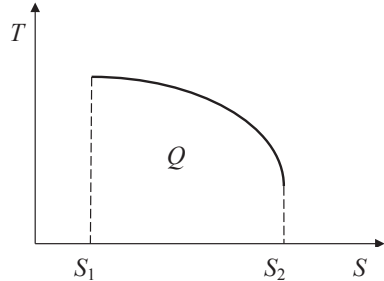


Рис. 4.1

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\nu R dT}{(\gamma - 1)T} + \frac{pdV}{T}. \quad (4.6)$$

Из уравнения состояния следует, что $p/T = \nu R/V$, поэтому

$$dS = \frac{\nu R dT}{(\gamma-1)T} + \frac{\nu R dV}{V}. \quad (4.7)$$

Взяв интегралы, получим

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu R dT}{(\gamma-1)T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \frac{\nu R}{(\gamma-1)} \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma-1) \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \\ &= \frac{\nu R}{(\gamma-1)} \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Этот результат свидетельствует о том, что изменение энтропии не зависит от типа процесса, а определяется лишь параметрами начального и конечного состояний системы и подтверждает сделанный выше вывод о том, что энтропия является функцией состояния системы.

Ситуация упрощается, если речь идет о политропических процессах:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu c dT}{T} = \nu c \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.9)$$

где теплоемкость

$$c = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{R}{n-1}$$

определяется сортом молекул (параметр γ) и показателем политропы n .

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Часто считают, что при повышении температуры системы ее энтропия увеличивается. Это действительно так, но только в тех случаях, когда теплоемкость системы положительна (см. формулу (4.9)). При отрицательной теплоемкости (а мы видели, что такие процессы возможны) все происходит наоборот — энтропия возрастает при уменьшении температуры.

4.2. Необратимость процессов со статистической точки зрения. Статистический вес состояния

Любые реальные процессы, протекающие в макросистемах, являются необратимыми и обладают определенной направленностью. Для примера рассмотрим два тела, одно из которых горячее, а другое — холодное. Эти тела приведены в тепловой контакт, и мы знаем, что при этом произойдет: горячее тело будет остывать, а холодное — нагреваться. Это нельзя объяснить при помощи закона сохранения энергии — с точки зрения этого закона безразлично, какое тело отдает, а какое получает тепловую энергию.

Почему же так происходит? Ответ заключается в следующем. Каждому состоянию системы соответствует своя вероятность, и если система предоставлена самой себе, т. е. является *изолированной*, она стремится перейти в наиболее вероятное состояние. Таким образом, при любом процессе, протекающем в изолированной системе, происходит увеличение вероятности ее состояния.

Но чем определяется эта вероятность? Чтобы ответить на этот вопрос, подумаем о том, каким образом можно охарактеризовать состояние системы. Возможны два способа. Во-первых, можно (чисто гипотетически) задать координаты всех частиц и компоненты их импульсов. Состояние системы, определенное таким образом, получило название *микросостояние*, т. е. состояние, заданное с микроскопической точки зрения. С другой стороны, можно охарактеризовать состояние системы при помощи макроскопических параметров состояния (температура, объем, давление). Определенное таким образом состояние системы называют *макросостоянием*. Из сказанного следует важный вывод: одно макросостояние может быть создано различными микросостояниями. Число микросостояний, посредством

которых может быть реализовано данное макросостояние, называется *статистическим весом* Ω этого состояния.

Чем больше статистический вес состояния, тем выше его вероятность, а это означает, что в изолированной системе при любом процессе происходит увеличение статистического веса состояний, последовательность которых образует данный процесс.

Из опыта следует, что система, предоставленная самой себе, стремится перейти в равновесное состояние. Таким образом, состояние теплового равновесия является наиболее вероятным и имеет наибольший статистический вес.

4.3. Энтропия состояния и его статистический вес

В 1872 году Л. Больцман выдвинул идею о том, что энтропия состояния макросистемы связана с его статистическим весом. Обсудим эту идею на примере идеального газа, расширяющегося в пустоту.

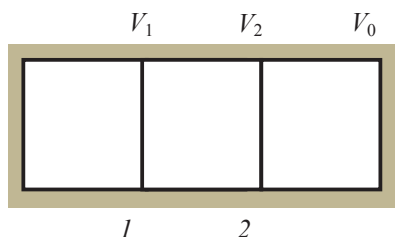


Рис. 4.2

Рассмотрим теплоизолированный сосуд, имеющий объем V_0 и разделенный перегородками на три части (рис. 4.2).

Первоначально газ, содержащий N молекул, находится в объеме V_1 , отделенном перегородкой 1 от остальной части сосуда. После того как ее убирают, газ, расширяясь в пусто-

ту, занимает следующую часть сосуда, и его объем становится равным V_2 . Обратим внимание на то, что газ при этом не совершает работы ($A = 0$) и теплообмен также отсутствует ($Q = 0$). Это означает, что согласно первому началу термодинамики из-

менение внутренней энергии газа ΔU тоже равно нулю, т. е. его температура не изменилась. После того как в системе установится равновесие, вычислим изменение энтропии в этом процессе, считая его изотермическим:

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu k N_A \ln \frac{V_2}{V_1} = k N \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.10)$$

Перейдем к вероятностям. Поскольку температура газа не изменилась, распределение молекул по скоростям осталось прежним. Изменился лишь объем, занимаемый газом, и, следовательно, более «свободное» распределение молекул в пространстве. Вероятность обнаружить молекулу в объеме V_0 (если убрать и вторую перегородку) равна единице. Вероятность того, что молекула окажется в объеме V_1 , определится как V_1/V_0 . Вероятность же того, что все N молекул соберутся в этом объеме, будет равна

$$W_1 = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^N.$$

То же самое относится и к объему V_2 :

$$W_2 = \left(\frac{V_2}{V_0} \right)^N.$$

Таким образом, отношение полученных вероятностей будет равно

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N, \quad (4.11)$$

и тогда соотношение (4.10) можно представить в виде

$$\Delta S = k N \ln \frac{V_2}{V_1} = k N \ln \left(\frac{W_2}{W_1} \right)^{1/N} = k \ln \left(\frac{W_2}{W_1} \right). \quad (4.12)$$

Вероятность W состояния определяется его статистическим весом, поэтому

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}, \quad (4.13)$$

и мы получаем знаменитое выражение, известное как *формула Больцмана*:

$$S = k \ln \Omega. \quad (4.14)$$

Отметим в заключение, что наши рассуждения не являются строгим доказательством полученного выражения, а служат лишь иллюстрацией справедливости этой формулы. Ее корректный вывод делается в рамках теоретической физики.

4.4. Второе начало термодинамики

Формулу (4.14) можно использовать для оценки вероятности состояния наряду со статистическим весом Ω , причем этот путь представляется гораздо более продуктивным и вот почему. Рассмотрим для примера, допустим, моль кислорода при нормальных условиях. Статистический вес состояния газа при этом равен $\Omega \approx 10^{6,5 \cdot 10^{24}}$. Представить себе эту величину невозможно! Кроме того, статистический вес не является аддитивной величиной — согласно теореме об умножении вероятностей статистический вес Ω состояния макросистемы, состоящей из двух подсистем, равен $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$, где Ω_1 и Ω_2 — статистические веса состояний этих подсистем. Все это усложняет практическое использование статистического веса. С энтропией S все обстоит совершенно иначе. Согласно выражению (4.14) энтропия рассмотренного выше состояния $S = 200$ Дж/К и ее аддитивность легко доказывается:

$$S = k \ln \Omega = k \ln (\Omega_1 \cdot \Omega_2) = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2.$$

Энтропия — возрастающая функция статвеса, и поэтому выводы, сделанные в п. 4.2, можно сформулировать следующим

образом: *в изолированной системе любые процессы протекают в направлении увеличения ее энтропии.*

Это положение является одной из формулировок фундаментального закона, который носит название *второго начала термодинамики*, и может быть представлено в виде

$$\Delta S \geq 0. \quad (4.15)$$

Второе начало термодинамики *указывает направление, в котором протекают процессы в изолированной системе.* Поскольку система, предоставленная самой себе, в конечном счете оказывается в равновесном состоянии, то и его энтропия принимает максимальное значение. В дальнейшем все процессы в системе прекращаются. В этом состоит фундаментальное значение второго начала термодинамики.

Отметим, что все сказанное относится лишь к *изолированным* системам. Если это не так, то в системе возможны процессы, протекающие как с возрастанием энтропии, так и с ее убыванием.

Любопытно, что на основе второго начала термодинамики Р. Клаузиус высказал предположение, касающееся Вселенной в целом, а именно о ее *тепловой смерти*. Действительно, если рассматривать Вселенную как изолированную систему, то с течением времени (пусть и очень большого) она перейдет в равновесное состояние и все процессы прекратятся — наступит ее тепловая смерть.

Согласно современным представлениям смерть Вселенной не грозит. Это следует, в частности, из выводов общей теории относительности.

4.5. Следствие Клаузиуса

В разделе 4.2 мы рассмотрели тепловой контакт двух тел — холодного и горячего, и пришли к выводу, что установление

теплового равновесия в этой системе связано с различной вероятностью ее состояний. Обоснование этого явления может быть сделано на основе второго начала и носит название *следствия Клаузиуса: невозможен процесс, при котором тепло самопроизвольно переходит от холодного тела к телу более нагретому.*

Рассмотрим два тела (холодное 1 и горячее 2), образующих изолированную систему. Тогда

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0. \quad (4.16)$$

Для простоты будем считать, что теплообмен между ними происходит без изменения их объема. В этом случае

$$\delta Q_1 = dU_1 + \delta A_1 = dU_1, \quad \delta Q_2 = dU_2,$$

и тогда

$$dU_1 = -dU_2. \quad (4.17)$$

Считая процесс теплообмена очень медленным, воспользуемся формулой (4.1):

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \\ &= \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \end{aligned} \quad (4.18)$$

Мы условились, что первое тело — холодное, поэтому $T_1 < T_2$ и выражение в скобках в правой части равенства (4.18) положительно. Согласно второму началу термодинамики $dS > 0$, и поэтому $dU_1 > 0$, т. е. холодное тело будет нагреваться, а горячее — остывать. Направление процесса мы установили на основе второго начала термодинамики.

4.6. Тепловые двигатели. КПД теплового двигателя

Устройства, предназначенные для преобразования тепловой энергии в механическую работу, называются *тепловыми двигателями*. Независимо от конкретного устройства тепловой двигатель включает в себя нагреватель, рабочее вещество (газ или пар) и холодильник. Его блок-схема изображена на рис. 4.3. Нагреватель сообщает рабочему веществу тепловую энергию Q_1 , и оно, расширяясь, совершает механическую работу A_1 . Для того чтобы тепловой двигатель работал в циклическом режиме, рабочее вещество необходимо вернуть в первоначальное состояние, то есть сжать его, а для этого нужны внешние силы. Чтобы их работа A' была меньше работы A_1 , совершенной рабочим веществом при расширении, его приводят в тепловой контакт с холодильником, которому рабочее вещество при сжатии отдает часть своей внутренней энергии (количество теплоты Q_2).

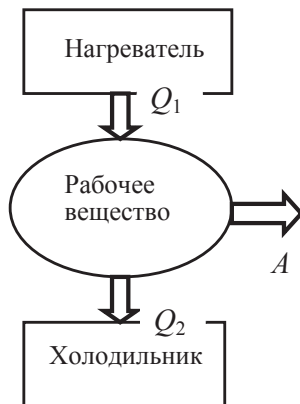


Рис. 4.3

Согласно первому началу термодинамики этому процессу соответствует равенство

$$Q_1 = A + Q_2, \quad (4.19)$$

в котором $A = A_1 - A'$ и которое определяет полезную работу, совершенную двигателем за цикл.

Коэффициентом полезного действия η теплового двигателя называют величину

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (4.20)$$

Сделаем два важных вывода. Во-первых, из выражения (4.20) следует, что КПД теплового двигателя всегда меньше единицы. Во-вторых, циклически работающий двигатель *должен иметь холодильник*.

Вообще первое начало термодинамики вполне допускает создание теплового двигателя, циклически работающего только за счет тепловой энергии, получаемой от нагревателя (представьте себе в качестве такого нагревателя океан с практически неисчерпаемыми запасами внутренней энергии!). Не зря такой двигатель получил название *вечного двигателя второго рода*. Однако, весь накопленный экспериментальный материал свидетельствует о невозможности его практического создания. На это указывает и одна из существующих формулировок второго начала, данная в 1851 г. У. Томсоном: *невозможен процесс, единственным результатом которого является совершение работы за счет охлаждения одного тела*.

4.7. Цикл Карно. Теоремы Карно

Существует множество замкнутых циклов, по которым может изменяться состояние рабочего вещества теплового двигателя.

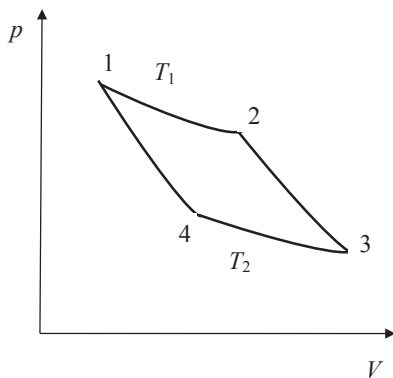


Рис. 4.4

Один из них — *цикл Карно*, впервые изученный Р. Карно в 1824 г. Он состоит из четырех равновесных процессов: двух адиабат и двух изотерм (рис. 4.4).

В начальном состоянии 1 рабочее вещество находится в тепловом контакте с нагревателем, имеющим температуру T_1 . Получая от него тепловую энергию Q_1 , рабочее

вещество расширяется изотермически, совершая при этом работу A_1 . В состоянии 2 нагреватель отключают от рабочего вещества и оно продолжает расширяться без теплообмена с окружающими телами адиабатически, производя работу A_2 . При этом его температура понижается, и когда она становится равной T_2 (состояние 3), рабочее вещество приводят в тепловой контакт с холодильником, имеющим такую же температуру. Начинается процесс изотермического сжатия, в ходе которого внешние силы совершают над веществом работу A_3' . Этот процесс сопровождается передачей тепла Q_2 от рабочего вещества холодильнику и продолжается до тех пор, пока рабочее вещество не окажется в состоянии 4, параметры которого таковы, что позволяют адиабатическим сжатием перевести вещество в первоначальное состояние (работа внешних сил A_4').

Таким образом, рабочее вещество за цикл совершает работу

$$A = A_1 + A_2 - A_3' - A_4' = Q_1 - Q_2, \quad (4.21)$$

графически равную площади фигуры, изображенной на рис. 4.4.

Для анализа этого процесса воспользуемся его диаграммой в координатах T - S (рис. 4.5).

Согласно формуле (4.5) площадь прямоугольника S_1 –1–2– S_2 соответствует тепловой энергии Q_1 , полученной рабочим веществом от нагревателя, а площадь прямоугольника S_1 –4–3– S_2 — тепловой энергии, отданной веществом холодильнику. Работа A , совершенная рабочим веществом за цикл, определяется площадью прямоугольника 1–2–3–4.

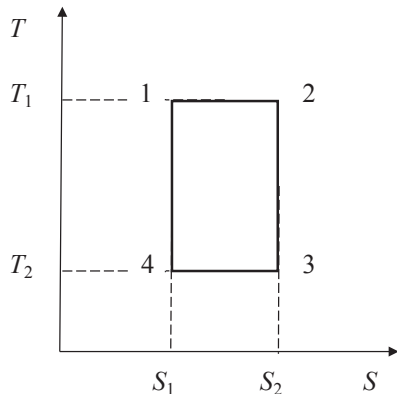


Рис. 4.5

Таким образом, КПД работающего по циклу Карно теплового двигателя

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.22)$$

Мы доказали **первую теорему Карно**, согласно которой *КПД работающего по циклу Карно теплового двигателя не зависит от вида рабочего вещества и его конкретного устройства, а определяется лишь температурами холодильника и нагревателя.*

Отметим, что

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.23)$$

Вторая теорема Карно формулируется так: *КПД любого реального теплового двигателя η' не может быть больше КПД η двигателя, функционирующего по циклу Карно и имеющего те же температуры холодильника и нагревателя.*

Для доказательства изобразим в координатах T - S график произвольного замкнутого цикла a - b - c - d - a (см. рис. 4.6) с максимальной температурой T_1 и минимальной T_2 . При этом энтропия системы изменяется в пределах от S_1 до S_2 . Этот график вписывается в прямоугольник 1-2-3-4-1, соответствующий циклу Карно с аналогичными температурами нагревателя и холодильника. Площадь криволинейной трапеции под участком a - b - c соответствует количеству тепла Q_1' , которое получает рабочее вещество реального двигателя, и оно меньше площади

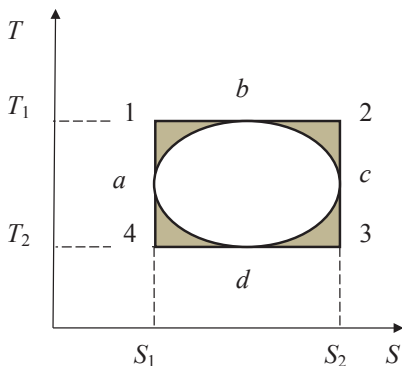


Рис. 4.6

прямоугольника под отрезком 1-2, которая соответствует количеству тепла Q_1 , получаемому рабочим веществом в цикле Карно ($Q_1' < Q_1$).

С другой стороны, площадь криволинейной трапеции под участком c - d - a соответствует количеству тепла Q_2' , отданному рабочим веществом ре-

ального двигателя, больше площади прямоугольника под отрезком 3—4 (а это — тепло Q_2 в цикле Карно). Таким образом,

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} > \frac{Q_2}{Q_1},$$

И согласно формуле (4.20) $\eta' < \eta$.

Задачи к главе 4

Задача 4.1. В двух сосудах, объемы которых отличаются в два раза ($V_2/V_1 = \alpha = 2$), находится одинаковое количество гелия (по $\nu = 1,2$ моль). Какова разность энтропий состояний газа в этих сосудах, если соотношение температур $T_1/T_2 = \beta = 1,5$?

Решение. Используя соотношение (4.8), найдем

$$S_2 - S_1 = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \frac{T_2}{T_1} \right) = \nu R \left(\ln \alpha - \frac{\ln \beta}{\gamma - 1} \right).$$

Задача 4.2. В ходе процесса объем газа ($\nu = 2$ моль) с показателем адиабаты $\gamma = 1,3$ увеличили в $\alpha = 2$ раза. Найти изменение энтропии газа, если его давление понизилось в $\beta = 3$ раза.

Решение. Используем уравнение Менделеева — Клапейрона, найдем отношение температур газа в конечном и начальном состояниях

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{\alpha}{\beta}$$

и, воспользовавшись формулой (4.8), получим ответ

$$\Delta S = \frac{\nu R}{(\gamma - 1)} \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right] = \nu R \frac{\gamma \ln \alpha - \ln \beta}{\gamma - 1} = -11 \text{ Дж/К}.$$

Задача 4.3. При изохорическом охлаждении идеального газа ($\nu = 2$ моль) его давление уменьшилось в $n = 3,3$ раза. Затем газ изобарически нагрели так, что его температура стала равна первоначальной. Чему равно изменение энтропии ΔS при этом процессе?

Решение. Энтропия является функцией состояния, поэтому ее приращение не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное. Воспользуемся равенством температур газа в этих состояниях и вычислим ΔS по формуле (4.8)

$$\Delta S = \frac{\nu R}{(\gamma - 1)} \ln \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} \right] = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = 20 \text{ Дж/К.}$$

Задача 4.4. Аргон ($\nu = 2$ моль) расширяется так, что его давление меняется пропорционально давлению газа. Чему равно изменение ΔS энтропии газа, если его объем увеличился в $\eta = 3$ раза?

Решение. Согласно условию $p \sim V$, а это значит, что $pV^{-1} = \text{const}$ и мы имеем дело с политропическим процессом с показателем $n = -1$. Теплоемкость газа при этом (см. формулу (3.27))

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = R \left(\frac{1}{\gamma - 1} + \frac{1}{2} \right) = R \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}$$

и для вычисления приращения энтропии можно воспользоваться соотношением (4.9):

$$\Delta S = \nu c \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Отношение температур найдем при помощи уравнения (3.24):

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2,$$

и тогда

$$\Delta S = \nu R \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \ln \eta = 46 \text{ Дж/К.}$$

При вычислениях мы учли, что для аргона $\gamma = 5/3$.

Задача 4.5. В ходе процесса температура идеального газа ($\nu = 1$ моль) увеличивается от T_1 до T_2 , а его энтропия изменяется с изменением температуры по закону $S = \alpha/T$, где α — постоянная. Показатель адиабаты газа равен γ . Найти:

- а) зависимость от температуры его молярной теплоемкости;
- б) сообщенное газу тепло;
- в) работу, совершенную газом.

Решение. Воспользуемся соотношением (4.4) и ответим на первый вопрос:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{TdS}{dT} = -\frac{\alpha}{T}.$$

Для ответа на второй вопрос необходимо взять интеграл

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} c dT = -\alpha \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \alpha \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Наконец, согласно первому началу термодинамики

$$A = Q - \Delta U = \alpha \ln \frac{T_1}{T_2} - \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}.$$

Задача 4.6. Энтропия идеального газа ($\nu = 1$ моль) с показателем адиабаты γ изменяется в ходе процесса по закону $S = \alpha T + R \ln T/(\gamma - 1)$. Найти зависимость температуры газа от его объема, если объему $V = V_0$ соответствует температура $T = T_0$.

Решение. Используя соотношение (4.8), получим

$$\Delta S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}.$$

С другой стороны, из условия задачи следует:

$$\Delta S = \alpha(T - T_0) + \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0}.$$

Сопоставляя эти формулы, видим, что

$$\alpha(T - T_0) = R \ln \frac{V}{V_0},$$

тогда

$$T = T_0 + \frac{R}{\alpha} \ln \frac{V}{V_0}.$$

Задача 4.7. Газ совершает процесс, при котором его давление зависит от объема по закону $p = p_0 + \alpha V$, где p_0 и α — постоянные величины. Найти объем V_m газа, при котором энтропия принимает максимальное значение.

Решение. Возьмем неопределенный интеграл от равенства (4.7)

$$S = \int \frac{\nu R dT}{(\gamma - 1)T} + \int \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln T + \ln V \right) + S_0,$$

где S_0 — постоянная интегрирования.

С учетом того, что

$$T = \frac{pV}{\nu R} = \frac{(p_0 + \alpha V)V}{\nu R},$$

получим

$$S = \nu R \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{(p_0 + \alpha V)V}{\nu R} + \ln V \right) + S_0.$$

Полученное выражение исследуем на экстремум:

$$\frac{dS}{dV} = 0,$$

$$\frac{-\alpha}{(\gamma-1)(p_0 - \alpha V)} + \frac{\gamma}{(\gamma-1)V} = 0,$$

$$V_m = \frac{\gamma p_0}{\alpha(\lambda+1)}.$$

Задача 4.8. Теплоемкость газа при политропическом процессе равна c . Найти зависимость температуры T от энтропии S состояния газа, если состоянию с энтропией S_0 соответствует температура газа T_0 .

Решение. Воспользуемся соотношением

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{cdT}{T}$$

и проинтегрируем его:

$$\int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T \frac{cdT}{T},$$

$$S - S_0 = c \ln \frac{T}{T_0},$$

$$\frac{T}{T_0} = \exp \frac{S - S_0}{c},$$

$$T = T_0 \exp \frac{S - S_0}{c}.$$

Задача 4.9. Теплоемкость кристаллов при температурах, близких к абсолютному нулю, описывается формулой $C = aT^3$, где a — постоянная. Найти зависимость энтропии кристалла от температуры в этом диапазоне.

Решение. С точки зрения вычислений эта задача очень проста:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{CdT}{T} = \int aT^2 dT = \frac{1}{3}aT^3 + S_0.$$

Интерес связан с постоянной интегрирования S_0 . Для ее определения воспользуемся **теоремой Нернста**, которую называют *третьим началом термодинамики* и согласно которой при $T \rightarrow 0$ энтропия системы также стремится к нулю. Тогда $S_0 = 0$, и энтропия кристалла

$$S = \frac{1}{3}aT^3$$

представляет собой кубическую температурную зависимость.

Глава 5. Реальные газы

5.1. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Газы, о которых шла речь выше, получили название идеальных, и это действительно так. Отсутствие взаимодействия между молекулами позволяет пользоваться простейшими модельными представлениями и очень простыми законами, да и полученные результаты достаточно очевидны.

Все, однако, меняется, если мы начнем газ сжимать. При сжатии газа уменьшается среднее расстояние между молекулами, да и их суммарный объем перестает быть пренебрежимо малой величиной. Возникает необходимость разобраться с возникающими силами межмолекулярного взаимодействия. А они представляют собой как силы притяжения, так и силы отталкивания. Их равнодействующая F изображена на рис. 5.1.

При $r > r_0$ основной вклад во взаимодействие молекул вносят силы притяжения. Их проекция на ось r отрицательна, поэтому $F < 0$. На расстоянии $r = r_0$ силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга, а при дальнейшем сближении молекул возникает их очень резкое отталкивание, которое обусловлено кулоновским отталкиванием ядер этих молекул.

Точного теоретического описания этого взаимодействия на данный момент не существует, да и сомнительно, что оно появится в обозримом будущем. Вместе с тем существует достаточно много различных моделей, «привязанных» к различ-

ным экспериментальным ситуациям и имеющих ограниченную область применения.

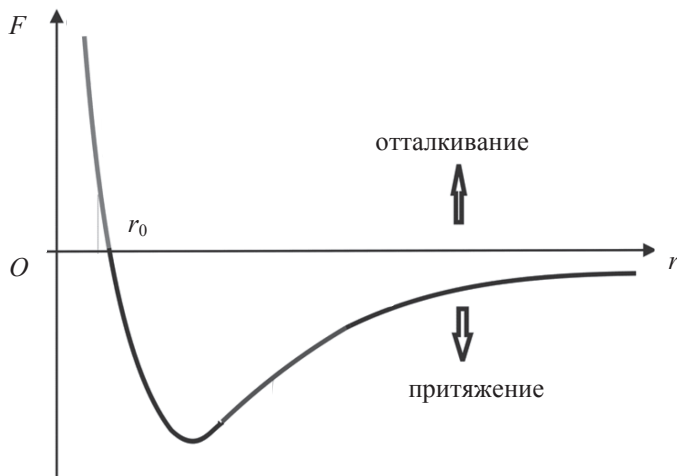


Рис. 5.1

Мы рассмотрим модель, предложенную голландским физиком Ван-дер-Ваальсом в далеком 1873 году, за которую в 1910 г. он получил Нобелевскую премию.

Уравнение Менделеева — Клапейрона для $\nu = 1$ моль можно представить в виде

$$p = \frac{RT}{V}. \quad (5.1)$$

Из него следует, что давление газа неограниченно возрастает только тогда, когда его объем стремится к нулю. Мы понимаем, что это не так — молекулы газа имеют конечный объем и сжимать газ до сколь угодно малого объема мы не можем. Предположим, что молекулы — твердые шары. Теоретически можно сжать газ до объема (обозначим его b), который занимают эти шары при их плотной упаковке. Тогда уравнение (5.1) принимает вид

$$p = \frac{RT}{V-b}. \quad (5.2)$$

Таким образом мы, следуя теории Ван-дер-Ваальса, учли силы отталкивания между молекулами.

Наличие сил притяжения между молекулами приводит к тому, что давление газа на стенки сосуда (измеряемое в эксперименте) оказывается меньше реально существующего давления в газе. Иллюстрацией к сказанному служит рис. 5.2. Действительно, силы притяжения \mathbf{f}_i , действующие со стороны окружающих молекул на молекулу, находящуюся в объеме газа, компенсируют друг друга. Ситуация, однако, меняется, если молекула находится вблизи стенки сосуда. Возникает результирующая сила \mathbf{f} , направленная от стенки внутрь сосуда, и «тормозящая» молекулу, летящую к стенке:

$$\mathbf{f} = \sum_i \mathbf{f}_i.$$

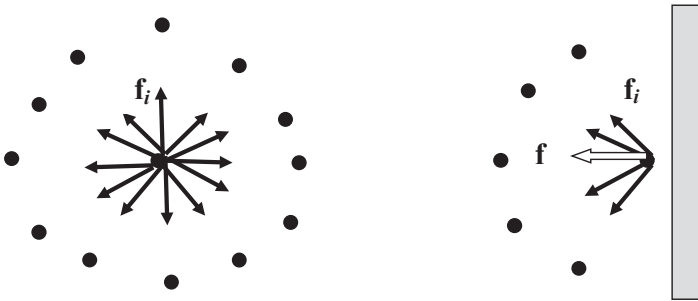


Рис. 5.2

Как оценить величину сил притяжения? Следуя теории Ван-дер-Ваальса, предположим, что эти силы пропорциональны концентрации n молекул газа

$$f_i \sim n, \quad f \sim n f_i, \quad f \sim n^2 \sim \frac{1}{V^2}.$$

Убыль давления Δp газа на стенку по сравнению с давлением в объеме (это последнее предположение) определяется величиной силы f

$$\Delta p = \frac{a}{V^2},$$

и тогда уравнение (5.2) принимает вид

$$\begin{aligned} p + \Delta p &= \frac{RT}{V - b}, \\ p + \frac{a}{V^2} &= \frac{RT}{V - b}, \\ \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) &= RT. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Последнее уравнение и носит название *уравнения Ван-дер-Ваальса*. Коэффициенты a и b в этом уравнении учитывают соответственно силы притяжения и отталкивания между молекулами газа и приведены в специальных таблицах.

Модель Ван-дер-Ваальса довольно простая и потому весьма грубая. По сути в рамках этой модели сила межмолекулярного взаимодействия имеет вид, изображенный пунктиром на рис. 5.3. Тем не менее эта модель имеет не только историческое значение. Уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет описать многие свойства реальных газов.

Первый вопрос, обычно возникающий перед исследователями, звучит так: какова область применимости той или иной теории? Для модели Ван-дер-Ваальса его можно сформулировать следующим образом: в каком диапазоне давлений газа уравнение (5.3) корректно описывает опытные данные? Чтобы ответить на этот вопрос, поступим так. Из уравнения (5.1) следует, что газ можно считать идеальным, если параметр

$$\eta_{\text{иг}} = \frac{pV}{RT} = 1 \quad (5.4)$$

или близок к этому значению.

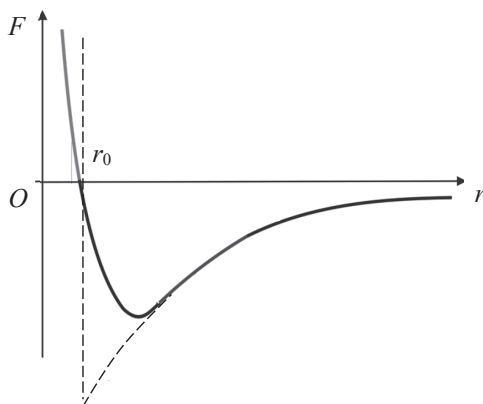


Рис. 5.3

Введем аналогичный параметр для реального газа, воспользовавшись уравнением (5.3):

$$\eta_{\text{РГ}} = \frac{\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)}{RT} = 1. \quad (5.5)$$

Значение этих параметров можно оценить непосредственно из опыта. Так, при изотермическом сжатии азота при температуре 300 К были получены результаты, приведенные ниже.

p , атм	1	100	200	500	1000
$\eta_{\text{ИГ}}$	1,000	0,994	1,048	1,390	2,069
$\eta_{\text{РГ}}$	1,000	1,000	1,009	1,014	0,893

Как следует из данных, при температуре 300°К газ можно считать идеальным лишь в интервале давлений, не превышающих 200 атм. Уравнение (5.3) можно (с оговорками) использовать во всем диапазоне приведенных давлений.

5.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Уравнение (5.3) является кубическим по переменной V и может быть представлено в виде

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (5.6)$$

Уравнения такого вида имеют либо один, либо три корня, лежащие в вещественной области значений. На рис. 5.4 изображено семейство графиков зависимости p - V , полученных при различных значениях температуры T . Они называются *изотермами Ван-дер-Ваальса* и имеют любопытный вид.

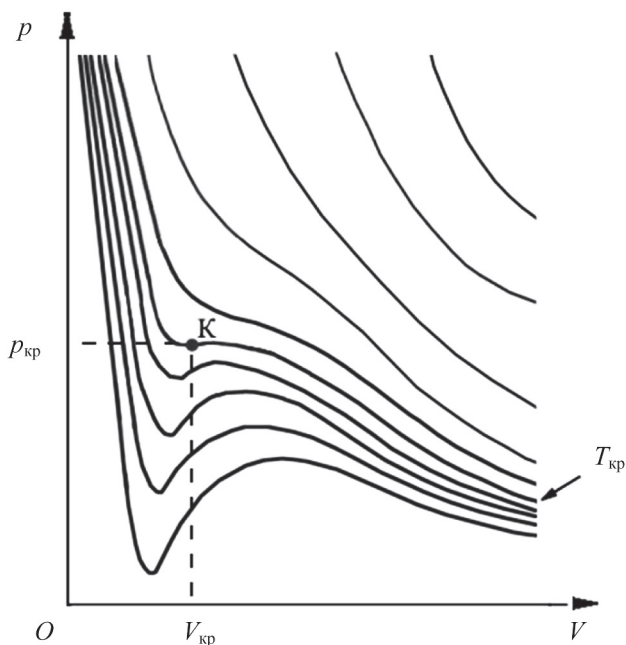


Рис. 5.4

При температурах, меньших некоторого значения $T_{кр}$ (эту температуру называют *критической*), на изотермах имеется волнообразный участок, который уменьшается при приближении температуры к критическому значению и пропадает при $T = T_{кр}$. На рисунке эта точка обозначена как K , соответствующее ей состояние вещества называется *критическим*. Такие же названия имеют объем и давление вещества в этом состоянии.

При температурах вещества, превышающих критическое значение, изотермы приобретают монотонный характер.

Как эти графики соотносятся с реальными изотермами газа? Ответ на этот вопрос мы получим, сравнив изотермы Ван-дер-Ваальса с диаграммами Т. Эндрюса, изучавшего в 60-х гг. XIX столетия свойства реальных газов. На рис. 5.5 изображена изотерма реального газа при температуре $T < T_{к}$ (в качестве объекта исследований Эндрюс использовал углекислый газ).

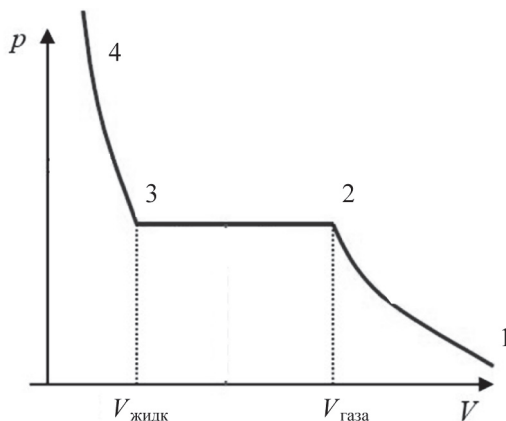


Рис. 5.5

При сжатии газа, первоначально находившегося в состоянии 1, его давление возрастает в соответствии с теоретической зависимостью, и это продолжается до тех пор, пока газ не ста-

новится насыщенным паром (состояние 2). При дальнейшем сжатии происходит конденсация пара в жидкость, и на участке процесса 2–3 вещество существует в двух фазах — жидкость и ее насыщенный пар. В состоянии 3 система переходит в однофазное жидкое состояние и при дальнейшем сжатии происходит очень резкое увеличение давления, обусловленное практической несжимаемостью жидкости (участок 3–4).

Обратим внимание на отсутствие волнообразного участка на экспериментальной изотерме, что отличает ее от теоретических кривых, приведенных на рис. 5.4.

На рис. 5.6 изображено семейство таких изотерм, соответствующих различным температурам вещества. Двухфазная область на этих графиках наблюдается только при температурах, не превышающих критическое значение $T_{кр}$, и находится в пределах «купола», изображенного пунктиром на этом рисунке. При более высоких температурах вещество остается в газообразном состоянии при любой степени сжатии и, соответственно, при сколь угодно большом давлении.

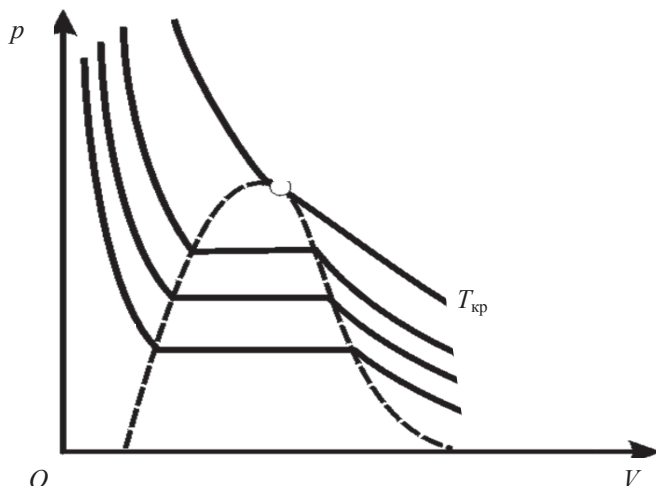


Рис. 5.6

Ниже приведены значения критической температуры для различных веществ. Из нее следует, что для получения, например, жидкого гелия, газ необходимо охладить до температур, близких к абсолютному нулю. Напротив, жидкий CO_2 можно получить изотермическим сжатием газа уже при комнатной температуре. Любопытно, что пары воды, нагретые до температуры выше 374°C , невозможно перевести в жидкое состояние путем изотермического сжатия.

Вещество	$T_{\text{кр}}, \text{K}$
Гелий	5,2
Водород	33,2
Азот	126
Кислород	155
Углекислый газ	304
Вода	647

Границы, отделяющие различные фазы вещества, изображены на *фазовой диаграмме* (рис. 5.7). В ее левой части вещество находится в жидком состоянии.



Рис. 5.7

Под куполом имеем двухфазную область, содержащую жидкость и ее насыщенный пар. Справа от купола и выше него вещество находится в газообразном (парообразном) состоянии. Под *паром* понимают газ, который можно перевести в жидкость путем его изотермического сжатия. На диаграмме ему соответствует область справа от купола, лежащая под изотермой при критической температуре (она изображена пунктиром).

5.3. Метастабильные состояния

В предыдущем параграфе мы увидели отличие экспериментальных изотерм реального газа от кривых, полученных на основе теории Ван-дер-Ваальса, в двухфазной области вещества (см. рис. 5.4 и 5.6). Все, однако, не так просто. На волнообразном участке теоретических изотерм существуют две области, соответствующие реально наблюдаемым состояниям вещества, получившим название *метастабильных состояний*. Это равновесные состояния, имеющие ограниченную устойчивость — если систему вывести из этого состояния, она не вернется в него, а скачком перейдет в новое, устойчивое состояние равновесия. Время жизни системы в таких состояниях ограничено и определяется внешними условиями.

При изотермическом сжатии состоянию 2 (см. рис. 5.5) соответствует насыщенный пар, и при дальнейшем его сжатии должна начаться конденсация пара. Однако для запуска этого процесса нужны *центры конденсации*, например, заряженные частицы. Между молекулами газа и этими частицами возникают силы притяжения, которые приводят к группировке молекул около этих частиц, и вокруг частицы образуется тонкий слой жидкости толщиной порядка 10 нм. Так образовался центр конденсации. Если давление газа при данной температуре равно давлению насыщенного пара, начинается бурное присоединение к этому центру соседних молекул газа.

А если газ очень чистый и в нем отсутствуют центры конденсации, то в этом случае, изотермически сжимая газ, мы можем попасть в область метастабильных состояний, изображенную участком кривой AB на рис. 5.8. Газ, находящийся в этих состояниях, называют *пересыщенным* (или *переохлажденным*). Эти состояния весьма нестабильны и при появлении в газе любых инородных смачиваемых частиц лавинообразно переходят в равновесное двухфазное состояние, изображенное участком AD (рис. 5.8).

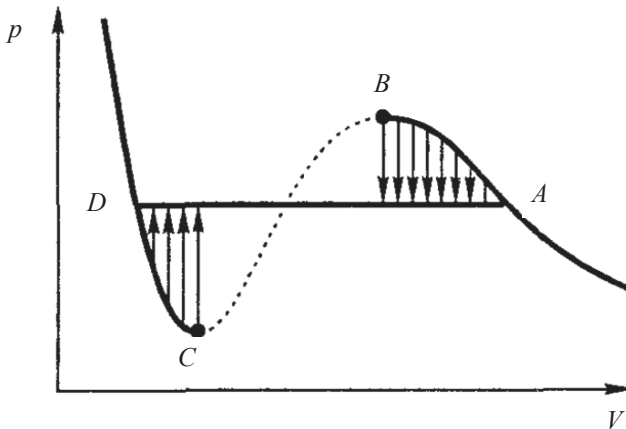


Рис. 5.8

Аналогичная ситуация наблюдается и при переходе жидкости в пар. В состоянии 3 (см. рис. 5.5) жидкость находится в равновесии со своим насыщенным паром. При дальнейшем изотермическом увеличении объема должен начаться процесс парообразования, в ходе которого происходит превращение жидкости в пар. Но для запуска этого процесса нужны *центры парообразования*. Они, как правило, присутствуют в виде мельчайших газовых пузырьков, находящихся на стенках сосуда, или на инородных частичках в жидкости. Однако, если тщательно

подготовить жидкость и очистить стенки сосуда, можно добиться нужных условий, и тогда появляется возможность реализовать метастабильные состояния, лежащие на участке кривой DC (см. рис. 5.8). Вещество в этом случае называют *перегретой жидкостью*. Эти состояния также обладают малой стабильностью и имеют ограниченное время жизни. При появлении инородных включений возникают центры парообразования и начинается лавинообразный процесс превращения жидкости в пар.

Таким образом, теория Ван-дер-Ваальса предсказала существование метастабильных состояний задолго до того, как они были исследованы.

В заключение отметим, что участок BC теоретической изотермы на рис. 5.8 не имеет экспериментального подтверждения и его наличие связано с особенностями, положенными в основу теории Ван-дер-Ваальса.

5.4. Применение метастабильных состояний

Описанные выше метастабильные состояния вещества нашли свое применение в устройствах, позволяющих регистрировать и изучать заряженные частицы. Исторически первым прибором была *камера Вильсона*, созданная в 1914 г. Ее схема изображена на рис. 5.9.

Камера заполнена инертным газом, в котором находится определенное количество смеси паров воды и спирта. Объем газа, находящегося в камере, можно изменять при помощи поршня. Принцип работы устройства заключается в следующем.

Первоначально давление газа в объеме таково, что состояние пара близко к насыщению. При этом в камере создают сильное электрическое поле, «высасывающее» из объема ионы, случайно возникшие в результате воздействия, допустим, космических лучей.

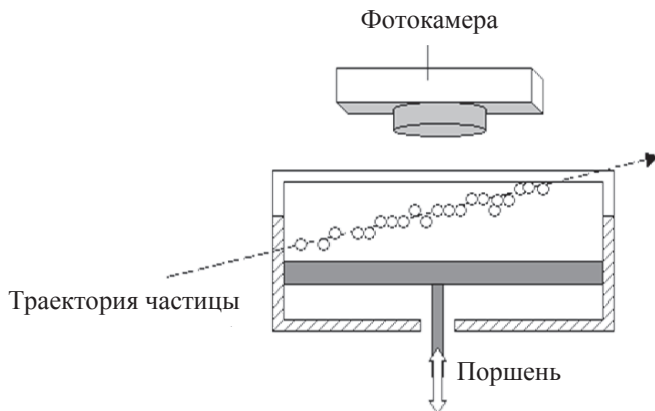


Рис. 5.9

Перед началом рабочего цикла поле отключают и производят быстрое (по сути — адиабатическое) расширение газовой смеси примерно на 20 %, в результате чего температура понижается и газ оказывается в пересыщенном (переохлажденном) состоянии. Заряженная частица, влетевшая в этот момент в камеру, создает на своем пути цепочку ионов, которые становятся центрами конденсации и формируют след этой частицы — *трек*, который фотографируется. Использование стереоскопической техники позволяет получить его пространственное изображение. На рис. 5.10 приведены фотографии треков, оставленных α -частицами.

Демонстрационная модель камеры Вильсона изображена на рис. 5.11.

В *пузырьковой камере*, сконструированной Д. Глэзером в 1952 г., рабочим веществом является перегретая жидкость. После проведения подготовительных процедур, напоминающих описанные выше, в камере происходит скачкообразное уменьшение давления, в результате чего жидкость переходит в перегретое состояние, и влетевшая заряженная частица создает на своем пути центры парообразования, формирующие трек.

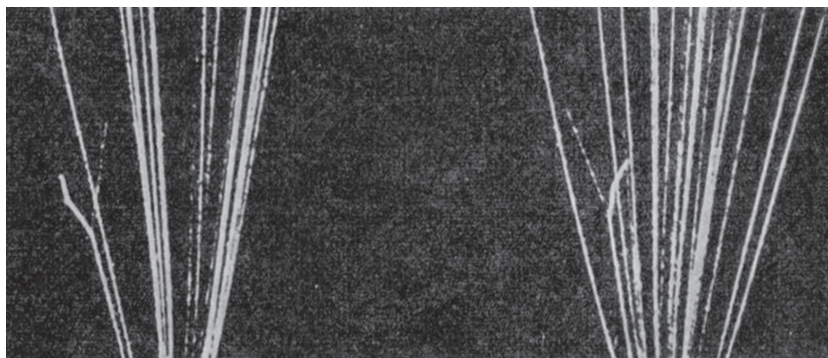


Рис. 5.10



Рис. 5.11

Оказалось, что наиболее подходящим с практической точки зрения является использование в качестве рабочего вещества сжиженных инертных газов и жидкого водорода.

На рис. 5.12 изображена пузырьковая камера, используемая для исследования космического излучения.



Рис. 5.12

Объем пузырьковых камер, как и камер Вильсона, обычно варьируется в пределах от нескольких литров до нескольких кубических метров, однако их так называемый *эффективный* объем оказывается существенно разным — для пузырьковой камеры он больше на 2–3 порядка, поскольку плотность жидкости (и, соответственно, число столкновений, приходящихся на единицу длины трека) значительно выше плотности газа. В этом отношении пузырьковая камера является более эффективным инструментом для изучения заряженных частиц.

Возможности камер можно резко расширить, если поместить их в магнитное поле (см. рис. 5.13). Впервые это осуществил Д. В. Скобельцын в 1927 г. с использованием камеры Вильсона.



Рис. 5.13

Этот метод позволяет определить импульс частицы, а также ее удельный заряд, изучить радиус кривизны ее траектории в магнитном поле.

5.5. Параметры критического состояния вещества

Обсуждая изотермы реального газа (см. п. 5.2), мы обратили внимание на состояние вещества, которое назвали критическим. Как практически можно получить его? Пусть в замкнутом сосуде находится жидкость и находящийся с ней в равновесии насыщенный пар. С ростом температуры его давление увеличивается и соответственно возрастает плотность пара. Наконец наступает момент, когда плотность пара становится равной плотности жидкости — система перешла в критическое состо-

ание, в котором исчезает различие между жидкостью и паром и пропадает граница раздела фаз.

В этом состоянии теплота испарения обращается в нуль, а *сжимаемость* γ вещества становится неограниченно большой. Параметр γ определяется как производная

$$\gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.7)$$

и характеризует изменение объема вещества при единичном изменении давления в изотермическом режиме. Как видно из рис. 5.4, в критической точке касательная к графику параллельна оси OV , то есть значение производной

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5.8)$$

и поэтому $\gamma \rightarrow \infty$.

Резкое возрастание сжимаемости вещества приводит к тому, что вблизи критического состояния возникают значительные *флуктуации плотности*, приводящие к возникновению *критической опалесценции* — резкому увеличению рассеяния светового луча, проходящего через вещество.

Воспользуемся уравнением Ван-дер-Ваальса (5.3) и запишем его в виде

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (5.9)$$

Продифференцируем его и, согласно формуле (5.8), приравняем к нулю, получим

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

или

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3}. \quad (5.10)$$

В критическом состоянии график изотермы имеет точку перегиба, а это значит, что равна нулю и вторая производная уравнения (5.9):

$$\begin{aligned}\frac{d^2 p}{dV^2} &= \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0, \\ \frac{RT}{(V-b)^3} &= \frac{3a}{V^4}.\end{aligned}\quad (5.11)$$

Поделив равенства (5.10) и (5.11) друг на друга, получим

$$V - b = \frac{2}{3}V$$

и найдем

$$V_{\text{кр}} = 3b. \quad (5.12)$$

Подставив это значение в формулу (5.10), найдем

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb}. \quad (5.13)$$

Нам осталось подставить эти выражения в исходную формулу (5.9) и получить

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b}. \quad (5.14)$$

Обратим внимание на два обстоятельства. Параметр Ван-дер-Ваальса b определяет суммарный объем молекул газа при их плотной упаковке. Объем газа в критическом состоянии превышает его всего лишь в три раза! И, как следствие этого, параметр $\eta_{\text{иг}}$, введенный нами выше (см. формулу (5.4)) и равный единице для идеального газа, принимает значение

$$\eta_{\text{иг}} = \frac{p_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{3}{8}.$$

Этот результат подчеркивает отличие критического состояния газа от состояния, которое принято называть идеальным.

5.6. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия макросистемы представляет собой сумму кинетических энергий теплового движения ее молекул и потенциальных энергий их взаимодействия. В идеальном газе взаимодействие молекул на расстоянии отсутствует, и для 1 моля газа его внутренняя энергия определяется по формуле

$$U = W_k = N \langle \varepsilon_k \rangle = c_V T. \quad (5.15)$$

В реальных газах эта формула приобретает более сложный вид

$$U = W_k + W_p. \quad (5.16)$$

Как оценить потенциальную энергию W_p взаимодействия молекул? Воспользуемся моделью Ван-дер-Ваальса. Расширение газа сопровождается отрицательной работой сил притяжения между молекулами, которые мы учли в уравнении Ван-дер-Ваальса (5.3) добавкой Δp к давлению газа

$$\Delta p = \frac{a}{V^2}. \quad (5.17)$$

Таким образом, работу этих сил при увеличении объема газа на величину dV можно учесть, применив обычную формулу

$$dA = -\frac{a}{V^2} dV. \quad (5.18)$$

Силы, описывающие взаимодействие между молекулами, являются консервативными и поэтому их работа равна убыли энергии межмолекулярного взаимодействия

$$dW_p = \frac{a}{V^2} dV,$$

и тогда

$$W_p = -\frac{a}{V} + \text{const}.$$

Постоянную интегрирования в этом выражении мы определим из физически понятного предположения — будем считать, что при увеличении объема газа энергия взаимодействия убывает и при $V \rightarrow \infty$ $W_p \rightarrow 0$.

Тогда

$$W_p = -\frac{a}{V} \quad (5.19)$$

и формула (5.16) принимает вид

$$U = c_v T - \frac{a}{V}. \quad (5.20)$$

Это выражение описывает внутреннюю энергию реального газа в рамках модели Ван-дер-Ваальса.

Как и следовало ожидать, внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры газа, но и от его объема, и является функцией состояния.

Любопытно, что при адиабатическом расширении газа в пустоту

$$Q = 0, \quad A = 0, \quad \Delta U = 0,$$

то есть $U = \text{const}$, и, как следует из формулы (5.20), в ходе процесса температура газа понижается.

5.7. Эффект Джоуля — Томсона

Зависимость внутренней энергии реального газа от занимаемого им объема лежит в основе эффекта, исследованного Дж. Джоулем и У. Томсоном (знаменитый лорд Кельвин) и получившего соответствующее название.

В ходе экспериментов ими использовался теплоизолированный сосуд в виде цилиндра с двумя поршнями, между которыми находилась пористая перегородка (см. рис. 5.14).

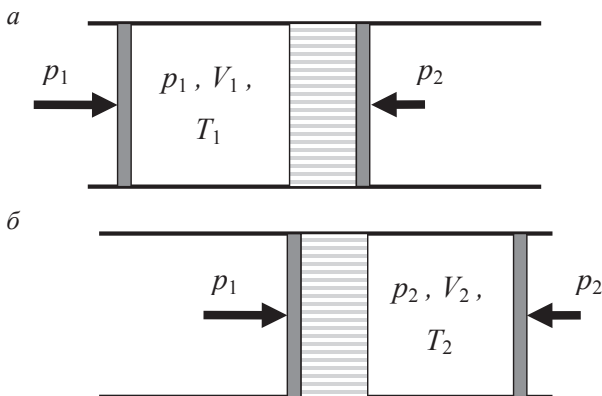


Рис. 5.14

Первоначально газ, имеющий температуру T_1 , находится слева от перегородки и занимает объем V_1 (рис. 5.14, а). При этом давление газа, создаваемое поршнем, равно p_1 . Правый поршень прижат к перегородке — газ в правой части сосуда отсутствует.

Под действием левого поршня газ начинает проникать в правую часть цилиндра (это так называемый процесс *дросселирования* газа), при этом правый поршень смещается вправо, поддерживая давление газа в правой части постоянным и равным p_2 (понятно, что $p_2 < p_1$). В итоге весь газ оказывается в правой части сосуда (см. рис. 5.14, б). Теперь он занимает объем V_2 , имеет давление p_2 и температуру T_2 .

Процесс — адиабатический, поэтому

$$Q = \Delta U + A_1 + A_2 = 0. \quad (5.21)$$

Работа A_1 , совершаемая газом при движении левого поршня, отрицательна и равна

$$A_1 = p_1(0 - V_1) = -p_1 V_1.$$

Работа A_2 , совершаемая газом при увеличении его объема в правой части сосуда,

$$A_2 = p_2(V_2 - V_1) = p_2 V_2.$$

Изменение внутренней энергии газа

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

поэтому

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (5.22)$$

Обратим внимание на то, что в ходе этого процесса не меняется термодинамическая величина, равная $U + pV$. Она носит название *энтальпии* и является функцией состояния.

Будем предполагать, что газ в правой части сосуда ($p_2 < p_1$) подчиняется законам идеальных газов:

$$U_2 = c_V T_2, \quad p_2 V_2 = RT_2. \quad (5.23)$$

Для описания газа в левой части используем модель Ван-дер-Ваальса:

$$U_1 = c_V T_1 - \frac{a}{V_1}, \quad p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}. \quad (5.24)$$

Подставим эти формулы в равенство (5.22) и после несложных преобразований получим

$$(c_V + R)T_2 = c_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \left(\frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \right) V_1. \quad (5.25)$$

В правой части добавим и вычтем член RT_1 , и тогда это равенство принимает вид

$$(c_V + R)T_2 - (c_V + R)T_1 = -RT_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}$$

и, наконец,

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{c_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (5.26)$$

Мы получили интересный результат. Температура газа при дросселировании меняется, но знак этого изменения может быть любым. Если выражение в скобках правой части формулы (5.26) положительно, то $\Delta T > 0$ и газ нагревается. В противном случае дросселирование сопровождается охлаждением газа. Что влияет на знак изменения температуры? Рассмотрим условие

$$\begin{aligned} \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} > 0, \\ T_1 > \frac{2a(V_1 - b)}{V_1 R b}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Если начальная температура газа удовлетворяет условию (5.25), то процесс сопровождается ростом температуры газа. Введем *температуру инверсии* T_i , которую определим как

$$T_i = \frac{2a(V_1 - b)}{V_1 R b} \approx \frac{2a}{Rb} \approx 7T_{кр}. \quad (5.28)$$

Если $T_1 > T_i$, то температура газа будет возрастать, тогда как охлаждение газа будет происходить при начальной температуре $T_1 < T_i$.

Из данных, приведенных в табл. 5.2, следует, что большинство веществ, находящихся при комнатной температуре, при дросселировании будут охлаждаться. Этот метод дает возможность, используя многократное дросселирование, получать сжиженные газы.

Исключение, как мы видим, составляют лишь водород и гелий. Но, оказывается, и их можно перевести в жидкое состояние. Делается это так. Получив жидкий кислород (он имеет температуру кипения, близкую к 90 К), мы можем охладить водород до этой температуры. Эта температура ниже температуры инверсии для водорода (она составляет примерно 210 К). Теперь мы можем дросселированием охлаждать водород до тех пор, пока он не перейдет в жидкое состояние при температуре 20 К.

Следующим шагом является охлаждение до этой температуры гелия. При этом его температура оказывается ниже T_i для гелия (около 30 К) и, следовательно, у нас появилась возможность для дальнейшего понижения температуры вплоть до достижения температуры жидкого гелия 4,2 К.

Метод сжижения газов на основе эффекта Джоуля — Томсона применяется в современных установках. Для повышения их производительности дополнительно используют адиабатическое расширение газа. Это позволяет получать температуры порядка 1 К.

Для получения еще более низких температур (их называют сверхнизкими) применяют иные методики, основанные на адиабатическом размагничивании вещества, а также различных квантовых эффектах. С их помощью удастся получить температуры порядка 10^{-2} К и даже ниже. Есть ли практическое использование столь низких температур? Да. Например, в ядерной физике сверхнизкие температуры нужны для создания мишеней, содержащих поляризованные ядра. Такие мишени применяются для исследования анизотропных особенностей рассеяния частиц.

Задачи к главе 5

Задача 5.1. Углекислый газ изотермически сжимают при температуре $T = 300$ К. При каком давлении его плотность достигнет величины $\rho = 500$ г/л?

Решение. Для начала воспользуемся представлениями идеальных газов:

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT},$$
$$p = \frac{\rho RT}{M} = 2,8 \cdot 10^6 \text{ Па} = 280 \text{ атм.}$$

С точки зрения модели Ван-дер-Ваальса, для ν молей газа

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) \left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT,$$

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M},$$

$$\left(p + \frac{\rho^2 a}{M^2}\right) \left(\frac{M}{\rho} - b\right) = RT.$$

отсюда

$$p = \frac{\rho RT}{M - \rho b} - \frac{a \rho^2}{V^2} = 0,8 \cdot 10^6 \text{ Па} = 80 \text{ атм.}$$

Результаты отличаются в три с лишним раза. С опытом согласуется последний.

Задача 5.2. Газ Ван-дер-Ваальса ($\nu = 1$ моль) расширяется изотермически при температуре T . Первоначальный объем — V_1 , конечный — V_2 . Вычислить работу газа.

Решение. Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

поэтому работа газа

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - \frac{a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2}.$$

Задача 5.3. Углекислый газ ($\nu = 3$ моль) расширяется в пустоту, увеличивая объем от $V_1 = 5$ л до $V_2 = 10$ л. Температура газа в процессе расширения не изменилась. Какое количество теплоты было сообщено газу? Газ — реальный.

Решение. Как отмечалось в п. 5.6, при расширении газа в пустоту $\Delta U = 0$, то есть

$$\nu c_V \Delta T - \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0,$$

$$\nu c_V \Delta T = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0,$$

так как $V_2 > V_1$.

Таким образом, без подвода тепла температура газа при расширении уменьшается. Для ее поддержания газу необходимо сообщить количество теплоты

$$Q = -\nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \nu^2 a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} = 0,33 \text{ кДж.}$$

Задача 5.4. Получить уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса, имеющего теплоемкость c_V при $V = \text{const}$.

Решение. Для газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

$$U = c_V T - \frac{a}{V}, \quad dU = c_V dT + \frac{a}{V^2} dV.$$

При адиабатическом процессе

$$\delta Q = dU + p dV = 0,$$

$$c_V dT + \frac{a}{V^2} dV + \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = 0,$$

$$c_V dT + \frac{RT}{V-b} dV = 0,$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{V-b} dV,$$

$$\int \frac{dT}{T} = -\int \frac{R}{V-b} dV,$$

$$\ln T = \frac{R}{c_V} \ln(V - b) + \ln \text{const},$$

тогда

$$T(V - b)^{\frac{R}{c_V}} = \text{const}.$$

Это уравнение переходит в известную формулу Пуассона при $b = 0$.

Глава 6. Неравновесные макросистемы.

Кинетика явлений переноса

Любая макросистема, выведенная из равновесного состояния и предоставленная самой себе, стремится вернуться в него. Этот процесс является необратимым и сопровождается возрастанием энтропии системы. Подобные процессы называются *кинетическими* и их изучают в разделе, получившем название *физическая кинетика*.

Любой кинетический процесс сопровождается *явлениями переноса*: *диффузией*, *вязкостью* (или *внутренним трением*), *теплопроводностью* и *электропроводностью*, которые мы рассмотрим в этой главе.

Уравнения физической кинетики весьма сложны, для простоты мы рассмотрим их на примере идеального газа, а также воспользуемся рядом предположений.

1. Молекулы газа не взаимодействуют друг с другом на расстоянии. Их взаимодействие происходит лишь при столкновениях, длительность которых значительно меньше времени, их разделяющего.
2. Вероятность тройных столкновений пренебрежимо мала.
3. Среднее расстояние между молекулами много больше их линейных размеров.

6.1. Столкновения молекул

Для начала рассмотрим газ, находящийся в состоянии теплового равновесия, и понаблюдаем за одной из его молекул. Она испытывает случайные столкновения с другими молекулами, и время между двумя ее последовательными столкновениями может принимать как большие, так и очень малые значения. Вероятность dW того, что молекула, летевшая без столкновений в течение времени t , испытает столкновение в течение следующего малого интервала dt , пропорциональна величине этого интервала

$$dW = \frac{dt}{\tau}, \quad (6.1)$$

где τ — коэффициент, имеющий размерность времени.

Пусть N_0 — общее число молекул газа, а $N(t)$ — число молекул, пролетевших без столкновений в течение времени t . Из них в следующий интервал времени dt испытают столкновение молекулы, число которых

$$dN(t) = -N(t) \frac{dt}{\tau}. \quad (6.2)$$

Знак «минус» в этом равенстве указывает на то, что число молекул, не испытывавших столкновений, уменьшается с течением времени.

Преобразуем это равенство и проинтегрируем его:

$$\begin{aligned} \int \frac{dN(t)}{N(t)} &= - \int \frac{dt}{\tau}, \\ \ln N(t) &= -\frac{t}{\tau} + \ln C, \\ N(t) &= C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \end{aligned}$$

Постоянную интегрирования C определим из начального условия: при $t = 0$ $N = N_0$. Тогда

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (6.3)$$

Это выражение позволяет найти вероятность $W(t)$ того, что молекула пролетит без столкновения в течение времени t :

$$W(t) = \frac{N(t)}{N_0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (6.4)$$

Вполне закономерно эта вероятность стремится к нулю с увеличением времени движения молекулы.

Определим вероятность dW того, что молекула двигалась без столкновений в течение времени t , а затем испытала столкновение в течение интервала dt . Это два статистически независимых события, вероятность их одновременной реализации равна произведению вероятностей (6.1) и (6.4):

$$dW = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \frac{dt}{\tau}. \quad (6.5)$$

Теперь мы можем воспользоваться правилом вычисления средних значений и найти *среднее время* между двумя последовательными столкновениями:

$$\langle t \rangle = \int t dW = \int_0^{\infty} t \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt = \tau. \quad (6.6)$$

Полученный интеграл легко берется по частям, и мы видим, что коэффициент τ , введенный выше, и есть это среднее время.

6.2. Средняя длина свободного пробега молекул

Столкновения молекул можно описать иначе, используя для этого среднее значение времени τ . Оценим расстояние l , которое проходит молекула между двумя последовательными стол-

кновениями. Эта величина также носит случайный характер, для ее описания воспользуемся методом, описанным выше для времени пролета молекулы.

Вероятность dW того, что молекула, пролетевшая без столкновений расстояние l , испытает столкновение на следующем малом интервале dl , пропорциональна величине этого интервала

$$dW = \frac{dl}{\lambda}, \quad (6.7)$$

где λ — коэффициент, имеющий размерность длины.

Пусть N_0 — общее число молекул газа, а $N(l)$ — число молекул, пролетевших без столкновений путь l . Из них на следующем интервале dl испытают столкновение молекулы, число которых

$$dN(l) = -N(l) \frac{dl}{\lambda}. \quad (6.8)$$

Как и раньше, знак «минус» в этом равенстве указывает на то, что число молекул, не испытавших столкновений, уменьшается с увеличением длины пробега.

Преобразуем это равенство и проинтегрируем его:

$$\begin{aligned} \int \frac{dN(l)}{N(l)} &= - \int \frac{dl}{\lambda}, \\ \ln N(l) &= -\frac{l}{\lambda} + \ln C, \\ N(l) &= C \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right). \end{aligned}$$

Постоянную интегрирования C определим из начального условия: при $l = 0$ $N = N_0$. Тогда

$$N(l) = N_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right). \quad (6.9)$$

Это выражение позволяет найти вероятность $W(l)$ того, что молекула пролетит без столкновения путь l :

$$W(l) = \frac{N(l)}{N_0} = \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right). \quad (6.10)$$

Определим вероятность dW того, что молекула, двигаясь без столкновений, прошла путь l , а затем испытала столкновение на интервале dl . Это два статистически независимых события, и вероятность их одновременной реализации определяется произведением вероятностей (6.7) и (6.10):

$$dW = \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \frac{dl}{\lambda}. \quad (6.11)$$

Воспользуемся правилом вычисления средних значений и найдем *среднее расстояние* между двумя последовательными столкновениями:

$$\langle l \rangle = \int l dW = \int_0^{\infty} l \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \frac{dl}{\lambda} = \lambda. \quad (6.12)$$

Полученный интеграл легко берется по частям, и мы видим, что введенный выше коэффициент λ имеет смысл *средней длины свободного пробега* молекулы.

В наших рассуждениях мы пока совершенно не учитывали то, что молекулы имеют конкретные размеры и испытывают меж-

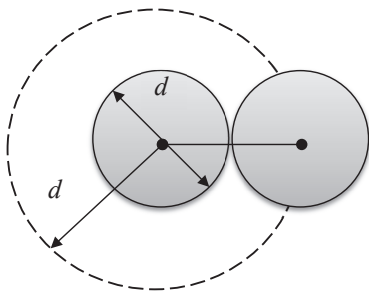


Рис. 6.1

молекулярное взаимодействие. Если воспользоваться моделью твердых шаров, то минимальное расстояние, на которое могут сблизиться их центры, равно диаметру молекул (рис. 6.1) и называется их *эффективным диаметром* d .

При движении молекула испытывает столкновение со всеми

молекулами, центры которых попадут в объем цилиндра с площадью основания

$$\sigma = \pi d^2,$$

эта величина носит название *эффективного сечения молекулы*.

Движение молекулы является хаотичным, ее направление изменяется случайным образом при столкновениях с другими молекулами, и в этом случае цилиндр оказывается «ломаным» (рис. 6.2).

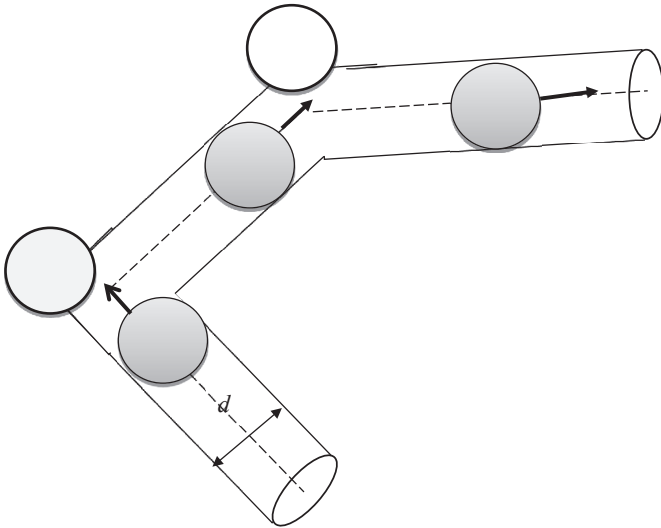


Рис. 6.2

«Изломы» будут наблюдаться тогда, когда центр встречной молекулы окажется внутри этого цилиндра.

Вскоре мы увидим, что средняя длина свободного пробега значительно больше размеров молекул, и если мы «распряим» этот цилиндр, то его объем изменится незначительно.

Предположим для начала, что все молекулы, кроме одной, «застыли» на своих местах, и эта выделенная молекула движется

со средней скоростью $\langle v \rangle$. За одну секунду она испытывает столкновения со всеми молекулами, центры которых окажутся внутри цилиндра с площадью основания σ и высотой $\langle v \rangle$. Таким образом, средняя частота $\langle v \rangle$ столкновений

$$\langle v \rangle = \sigma \langle v \rangle n, \quad (6.13)$$

где n — концентрация молекул.

На самом деле все молекулы находятся в движении, и речь, таким образом, идет о среднем значении *относительной* скорости молекул. Рассмотрим две произвольные молекулы, имеющие скорости \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 . Их относительная скорость определится формулой

$$\mathbf{v}_{\text{отн}} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1.$$

Возведем это равенство в квадрат

$$v_{\text{отн}}^2 = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2 = v_2^2 + v_1^2 - 2\mathbf{v}_2 \mathbf{v}_1$$

и перейдем к средним значениям

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle - 2\langle \mathbf{v}_2 \mathbf{v}_1 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle - 2\langle \mathbf{v}_2 \rangle \langle \mathbf{v}_1 \rangle.$$

При хаотическом движении молекул

$$\begin{aligned} \langle v_2^2 \rangle &= \langle v_1^2 \rangle = \langle v^2 \rangle, & \langle \mathbf{v}_2 \rangle &= \langle \mathbf{v}_1 \rangle = 0, \\ \langle v_{\text{отн}}^2 \rangle &= 2\langle v^2 \rangle, & \langle v_{\text{отн}} \rangle &= \sqrt{2} \langle v \rangle, \end{aligned}$$

и тогда формула (6.13) принимает вид

$$\langle v \rangle = \sqrt{2} \sigma \langle v \rangle n = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (6.14)$$

Средний путь, который проходит молекула в единицу времени, совпадает с ее средней скоростью $\langle v \rangle$, поэтому средняя длина свободного пробега

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}. \quad (6.15)$$

Отметим, что при постоянной температуре параметр λ обратно пропорционален давлению газа. Численная оценка средней длины свободного пробега молекул газа при нормальных условиях дает величину $\lambda \sim 10^{-7}$ м, тогда как в разреженных газах этот параметр может принимать весьма большие значения, сравнимые с размером сосуда, в котором находится газ. В таблице приведены значения параметра λ для воздуха при 0°C для различных давлений.

p , Па	10^5	10^2	10^{-1}	10^{-4}
λ , м	$0,7 \cdot 10^{-7}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	0,07	70

Повышение температуры газа приводит к уменьшению эффективного сечения молекул. Чтобы понять причину этого явления, рассмотрим зависимость энергии ε_p взаимодействия молекул от расстояния между ними (рис. 6.3).

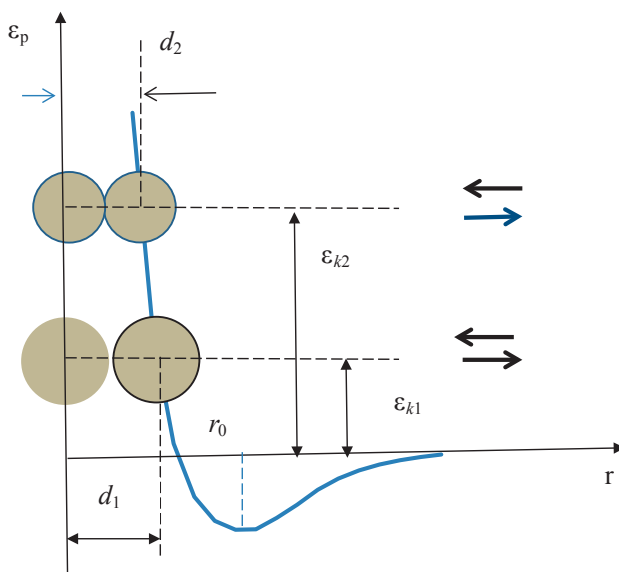


Рис. 6.3

При расстояниях $r > r_0$ между молекулами преобладает сила притяжения. При расстоянии $r = r_0$ потенциальная энергия взаимодействия принимает минимальное значение, соответствующее положению равновесия — силы притяжения и отталкивания уравниваются. При $r < r_0$ резко возрастают силы отталкивания, обусловленные кулоновским отталкиванием сближающихся ядер. Как видно из рис. 6.3, расстояние d , на которое сближаются центры молекул, зависит от величины кинетической энергии ϵ_k налетающей молекулы и, следовательно, от температуры газа.

6.3. Вязкость и перенос импульса

Поместим тело в жидкость или газ, находящиеся в равновесии. Если тело покоится, на него не будут действовать никакие внешние силы помимо сил давления, равнодействующая которых равна нулю. Ситуация изменится при перемещении тела — возникает сила сопротивления, тормозящая его движение. Эта сила получила название *силы внутреннего трения*. Величина этой силы определяется свойством среды, которое называется *вязкостью*. Одно и то же тело, движущееся в различных средах, будет испытывать разную силу сопротивления, зависящую от вязкости среды.

Следует, конечно, отметить, что сила сопротивления зависит и от скорости движения тела. При не очень больших скоростях она будет пропорциональна величине скорости, а при больших — ее квадрату.

Рассмотрим жидкость или газ, помещенные между двумя параллельными плоскостями (см. рис. 6.4), одна из которых покоится, а другая — движется со скоростью u_0 вдоль оси x . Разумно предположить, что слой жидкости, прилегающий к пластине, имеет ту же скорость, что и она. Таким образом скорость слоя,

имеющего координату $z = 0$, равна нулю, тогда как слой, прилегающий к движущейся пластине ($z = L$), имеет скорость u_0 . При этом жидкость будет действовать на движущуюся пластину с тангенциальной силой, стремясь затормозить ее движение.

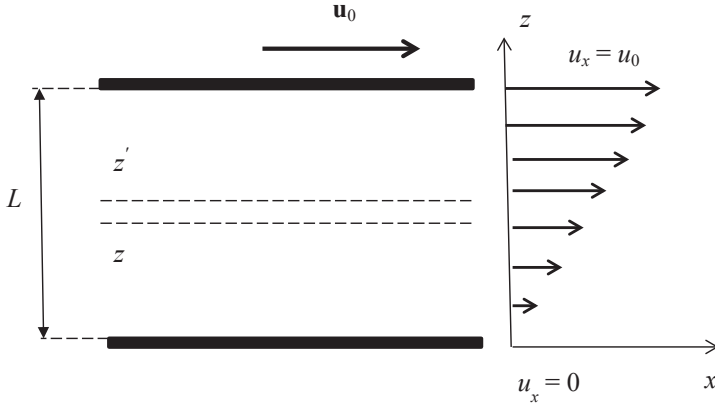


Рис. 6.4

Жидкость между пластинами можно представить в виде множества тонких слоев, имеющих скорости $u(z)$, лежащие в интервале от нуля до u_0 (рис. 6.4). Между соседними слоями будет происходить то же самое: слой, имеющий координату z , будет «тормозить» движение вышележащего слоя с координатой z' . Величина «тормозящей» силы будет зависеть от разности скоростей этих слоев, то есть определяться производной $\partial u / \partial z$. Запишем это так:

$$f = \eta \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right|. \quad (6.16)$$

В этом равенстве f — сила, приложенная к единице поверхности, разделяющей эти слои, η — коэффициент пропорциональности, получивший название *вязкости*.

По второму закону Ньютона сила связана со скоростью изменения импульса, поэтому равенство (6.16) можно записать в виде

$$J_p = -\eta \frac{\partial u}{\partial z}, \quad (6.17)$$

где J_p — импульс, передаваемый от одного слоя другому через единицу поверхности в единицу времени. Мы назовем эту величину *плотностью потока импульса*. Знак минус указывает на то, что направление потока импульса противоположно градиенту скорости du/dz .

В чем заключается молекулярная природа этого явления? Молекулы, находящиеся в слое с координатой z , имеют скорости в среднем несколько меньшие, чем в соседнем более высоком слое, и эти более медленные молекулы, попадая в верхний слой, уменьшают x -ю компоненту результирующего импульса молекул этого слоя. По тем же соображениям молекулы из верхнего слоя, попадая в нижний слой, приносят в него дополнительный импульс, направленный вдоль оси x .

Уравнение (6.17) описывает *перенос импульса* при движении потока жидкости или газа с феноменологической точки зрения. Оно не дает ответа на вопрос о физической природе вязкости. Рассмотрим простейший случай, взяв в качестве объекта идеальный газ.

Введем ряд упрощающих предположений. Будем считать, что все молекулы газа имеют одинаковую скорость, равную их средней скорости $\langle v \rangle$ при данной температуре. С учетом равновероятности направлений движения будем считать, что треть молекул, находящихся в единице объема, движется вдоль оси z , причем половина из них, то есть одна шестая, имеет компоненту скорости $v_z > 0$. Этот прием позволяет свести задачу о трехмерном движении молекул к одномерной задаче, в рамках которой газ можно представить в виде трех подсистем, молекулы которых движутся вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Конечно, в результате столкновений молекулы будут переходить из одной подсистемы в другую, но хаотичный характер их движения приводит к тому, что число молекул в этих подсистемах меняться не будет.

Еще одно предположение заключается в следующем. Выделим плоскость, имеющую координату z , и рассмотрим поток молекул, пересекающих ее снизу вверх и сверху вниз (рис. 6.5). При этом будем считать, что эти молекулы испытали последнее столкновение на расстоянии, равном длине свободного пробега λ .

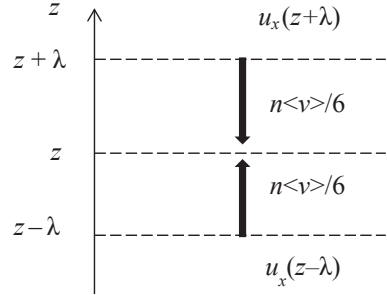


Рис. 6.5

Каждая молекула, пересекающая плоскость z сверху вниз, несет x -импульс

$$p_x = m u_x(z + \lambda),$$

а летящая в обратном направлении

$$p_x = m u_x(z - \lambda).$$

Число ΔN молекул, пересекающих площадку ΔS за время Δt в обоих направлениях, одинаково и равно

$$\Delta N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \Delta S \Delta t. \quad (6.18)$$

Полагая $\Delta S = 1 \text{ м}^2$ и $\Delta t = 1 \text{ с}$, получим *плотность потока* J молекул в одном направлении

$$J = \frac{1}{6} n \langle v \rangle. \quad (6.19)$$

Эти молекулы формируют два встречных потока. Величина результирующего значения плотности потока импульса определится выражением

$$J_p = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m (u_x(z - \lambda) - u_x(z + \lambda)). \quad (6.20)$$

Оценки средней длины свободного пробега λ при обычных условиях, приведенные выше, указывают на то, что эта величина

на много меньше характерных размеров рассматриваемой области ($\lambda \ll L$), поэтому можно воспользоваться приближенными соотношениями

$$u_x(z \pm \lambda) \approx u_x(z) \pm \frac{\partial u_x}{\partial z} \lambda,$$

тогда

$$J_p = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle m \lambda \frac{\partial u_x}{\partial z} = -\frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda \frac{\partial u_x}{\partial z}, \quad (6.21)$$

где $\rho = mn$ — плотность газа.

Сопоставляя выражения (6.17) и (6.21), получаем

$$\eta = \frac{1}{3} mn \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda. \quad (6.22)$$

Обсудим полученное выражение с учетом формулы (6.15):

$$\eta = \frac{1}{3} mn \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} mn \langle v \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}} = \frac{m \langle v \rangle}{3\sqrt{2\pi d^2}}. \quad (6.23)$$

Мы получили парадоксальный результат: вязкость газа не зависит от концентрации его молекул и, следовательно, от давления газа. Казалось бы, тангенциальная сила, тормозящая движение пластины (см. рис. 6.4), должна зависеть от концентрации молекул, переносящих импульс. Но при увеличении концентрации уменьшается средняя длина свободного пробега и молекула переносит импульс с меньшего расстояния, так что величина потока импульса не меняется. Интересно, что впервые к этому выводу в 1861 г. пришел Дж. К. Максвелл. Он же и подтвердил его экспериментально.

Этот результат, конечно, справедлив при выполнении определенных условий, которыми мы воспользовались при выводе формулы (6.23). Во-первых, предполагалось, что концентрация молекул газа такова, что средняя длина свободного пробега много больше диаметра молекул ($\lambda \gg d$). Это означает, что газ должен быть достаточно разрежен. С другой стороны, газ должен быть достаточно плотным, таким, чтобы частота столкновений

молекул друг с другом была гораздо больше, чем со стенками, а для этого необходимо выполнение условия $\lambda \ll L$. В так называемых ультраразреженных газах вязкость оказывается пропорциональной концентрации молекул.

Формула (6.22) позволяет оценить зависимость вязкости от температуры. Средняя скорость теплового движения молекул $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, поэтому

$$\eta \sim T^{1/2}. \quad (6.24)$$

Следует отметить, что экспериментальная зависимость вязкости отличается от теоретической. Это связано с зависимостью эффективного диаметра молекулы от скорости налетающей на нее другой молекулы (см. рис. 6.3). Поэтому реально $\eta \sim T^{0,7}$.

6.4. Течение вязких сред

Внутреннее трение в жидкостях имеет свои особенности. С ростом температуры увеличивается интенсивность теплового движения молекул, их движение становится более свободным, и это приводит к уменьшению вязкости жидкости. С другой стороны, с понижением температуры вязкость возрастает и при определенных условиях жидкость превращается в аморфное твердое тело, не имеющее кристаллической решетки.

В таблице приведены значения вязкости для различных веществ при комнатной температуре.

Вещество	η , кг/(с·м)
Водород	$0,88 \cdot 10^{-5}$
Воздух	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Вода	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ртуть	$1,55 \cdot 10^{-3}$
Бензол	$6,5 \cdot 10^{-2}$
Глицерин	1,5

Особенности течения жидкости определяются не только ее плотностью ρ и вязкостью η , но и скоростью v потока и его линейными размерами r . Если речь идет о потоке жидкости в трубе, то это — диаметр трубы. Если рассматривается движение, например, шара в вязкой среде, то в качестве этого параметра возьмем его радиус.

Из указанных величин можно составить безразмерный параметр

$$Re = \frac{\rho v r}{\eta},$$

который получил название *числа Рейнольдса*, очень важного параметра, описывающего свойства течения не только жидкостей, но и газов.

Оказалось, что для течения любой вязкой среды существует определенное *пороговое* значение Re_0 . Если выполняется условие $Re < Re_0$, то течение носит *ламинарный*, слоистый характер (рис. 6.6, а), при котором не происходит перемешивания соседних слоев потока. В противном случае ($Re > Re_0$) имеет место *турбулентный* поток, при котором происходит активное перемешивание соседних слоев среды (рис. 6.6, б).

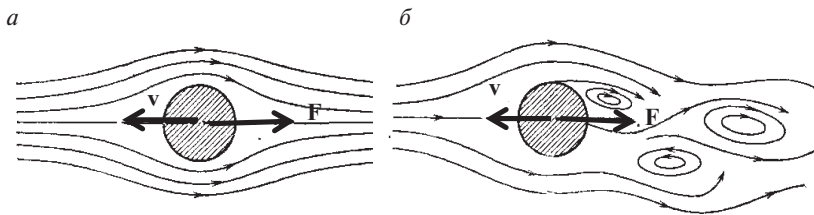


Рис. 6.6

Турбулентные вихри в ряде случаев могут иметь размеры, сравнимые с характерными размерами течения, и даже превышать их. Так, в атмосфере Земли временами наблюдаются гигантские вихри, размеры которых составляют более тысячи километров, что гораздо больше толщины земной атмосферы.

С течением времени турбулентные вихри превращаются в вихри меньших размеров, и этот процесс продолжается до тех пор, пока течение не становится ламинарным. При этом энергия, запасенная в турбулентных вихрях, выделяется в виде тепла. Минимальные вихри, наблюдаемые в атмосфере, имеют размеры порядка 1 мм.

Для различных течений справедлив *принцип подобия*: течения жидкости (газа) являются подобными, если им соответствуют одинаковые числа Рейнольдса.

Подобными являются движения и процессы, которые отличаются друг от друга только масштабом *абсолютно всех* своих параметров. Этот принцип не так очевиден, как представляется на первый взгляд. Например, два шара разного размера, изготовленные из одного материала и находящиеся в поле тяжести, нельзя считать подобными: если их радиусы различаются, допустим, в два раза, то действующая на шары сила тяжести будет отличаться уже в восемь раз, а их ускорения будут одинаковы.

Подобие физических процессов — вещь достаточно редкая, и критерий подобия, справедливый для вязких сред, играет очень важную роль на практике: можно сделать уменьшенную модель самолета и провести ее всесторонние аэродинамические испытания. Полученные результаты будут полностью соответствовать реальности.

6.5. Теплопроводность и перенос энергии

Рассмотрим систему, распределение температуры в которой не является равновесным. Предположим, вещество находится между двумя плоскими телами, температура которых поддерживается постоянной и равной T_1 и T_2 (пусть для определенности $T_1 > T_2$) (см. рис. 6.7).

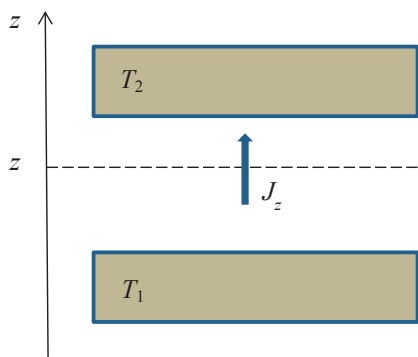


Рис. 6.7

дулю градиента температуры, направленного противоположно оси z , получим

$$J_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (6.25)$$

Параметр κ получил название *коэффициента теплопроводности* вещества, находящегося между пластинами, а знак «минус» указывает на то, что поток тепла направлен в сторону убывания температуры.

Теплопроводностью обладают все вещества — твердые, жидкие и газообразные. Рассмотрим это явление на примере газа и применим подход, который был использован при описании вязкости.

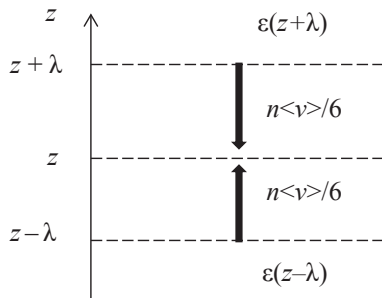


Рис. 6.8

Стремление системы перейти в состояние теплового равновесия приводит к появлению потока тепла в направлении оси z . Введем *плотность потока тепла* J_z — количество тепла, переносимого в направлении оси z через единичную поперечную площадку в единицу времени. Предполагая, что плотность потока пропорциональна мо-

Выделим плоскость, имеющую координату z , и рассмотрим поток молекул, пересекающих ее снизу вверх и сверху вниз (рис. 6.8). При этом будем считать, что эти молекулы испытали последнее столкновение на расстоянии, равном длине свободного пробега λ .

Каждая молекула, пересекающая плоскость z сверху вниз, обладает энергией $\varepsilon(z + \lambda)$, полученной при столкновении в слое с координатой $z + \lambda$ при температуре $T(z + \lambda)$, а летящая в обратном направлении имеет энергию $\varepsilon(z - \lambda)$.

Плотность потока J молекул, пересекающих плоскость z в одном направлении,

$$J = \frac{1}{6} n \langle v \rangle.$$

Эти молекулы формируют два встречных потока энергии теплового движения:

$$J_+ = J \varepsilon(z - \lambda),$$

$$J_- = J \varepsilon(z + \lambda).$$

Величина результирующего значения плотности потока энергии определится выражением

$$J_Q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle (\varepsilon(z - \lambda) - \varepsilon(z + \lambda)). \quad (6.26)$$

Считая, что средняя длина свободного пробега много меньше характерных размеров рассматриваемой области ($\lambda \ll L$), воспользуемся приближенными соотношениями

$$\varepsilon(z \pm \lambda) \approx \varepsilon(z) \pm \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \lambda,$$

и тогда

$$J_p = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \frac{\partial \varepsilon}{\partial z}. \quad (6.27)$$

Средняя кинетическая энергия ε теплового движения молекулы определяется выражением

$$\varepsilon = \frac{i}{2} k T = \frac{k T}{\gamma - 1},$$

где i — число степеней свободы молекулы, γ — показатель адиабаты газа, k — постоянная Больцмана. Поэтому формула (6.26) принимает вид

$$J_p = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle \lambda \frac{k}{\gamma-1} \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (6.28)$$

Сопоставляя выражения (6.25) и (6.28), получаем

$$\kappa = \frac{1}{3}n\langle v \rangle \lambda \frac{k}{\gamma-1}. \quad (6.29)$$

Преобразуем это выражение:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{1}{3}n\langle v \rangle \lambda \frac{k}{\gamma-1} = \frac{1}{3}n\langle v \rangle \lambda \frac{k}{\gamma-1} \frac{N_A}{N_A} = \frac{1}{3}n\langle v \rangle \lambda \frac{R}{(\gamma-1)N_A} \frac{m}{m} = \\ &= \frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \lambda \frac{R}{(\gamma-1)M} = \frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \lambda \frac{c_V}{M}. \end{aligned}$$

И окончательно

$$\kappa = \frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \lambda (c_V)_{\text{уд}}. \quad (6.30)$$

Поясним сделанные преобразования. $kN_A = R$ — газовая постоянная, $\rho = mn$ — плотность газа, $R/(\gamma-1) = c_V$ — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, $mN_A = M$ — молярная масса газа и, наконец, $c_V/M = (c_V)_{\text{уд}}$ — удельная теплоемкость газа при $V = \text{const}$.

Обратим внимание на связь теплопроводности и вязкости газа. Действительно, согласно формуле (6.22)

$$\kappa = \eta (c_V)_{\text{уд}}, \quad (6.31)$$

а это означает, что при выполнении условия $\lambda \ll L$ коэффициент теплопроводности не зависит от давления газа точно так же, как и коэффициент вязкости η . Действительно, при увеличении концентрации уменьшается средняя длина свободного пробега и молекула переносит энергию с меньшего расстояния так, что величина потока энергии не меняется.

Аналогичный вид имеет и температурная зависимость коэффициента теплопроводности κ (см. соотношение (6.23)).

6.6. Диффузия и перенос молекул

Рассмотрим газ, состоящий из молекул двух сортов. Молекулы первого вида распределены практически равномерно по объему с концентрацией n_1 , тогда как концентрация молекул второго сорта n_2 меняется в зависимости от координаты z (рис. 6.9).

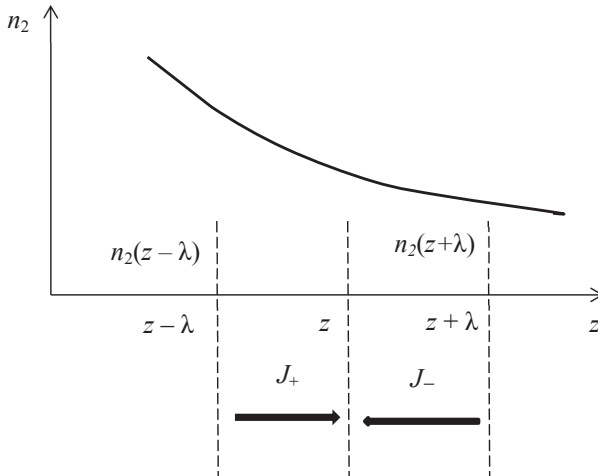


Рис. 6.9

Будем считать, что молекулы этих сортов практически одинаковы, при этом они имеют близкие массы $m_1 \approx m_2 \approx m$, практически равные эффективные сечения $\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$ и одинаковые средние скорости теплового движения $\langle v \rangle$. Средняя длина их свободного пробега определится формулой

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n},$$

где $n = n_1 + n_2$. Для простоты примем, что $n_2 \ll n_1$.

Выделим плоскость, имеющую координату z , и рассмотрим поток молекул второго сорта, пересекающих ее слева направо и в обратном направлении (рис. 6.9). При этом будем считать, что молекулы испытали последнее столкновение на расстоянии, равном длине свободного пробега λ .

Эти молекулы формируют два встречных потока:

$$J_+ = \frac{1}{6} n(z - \lambda) \langle v \rangle,$$

$$J_- = \frac{1}{6} n(z + \lambda) \langle v \rangle,$$

и величина результирующего значения плотности потока молекул определится выражением

$$J_n = \frac{1}{6} (n(z - \lambda) - n(z + \lambda)) \langle v \rangle. \quad (6.32)$$

Оценки средней длины свободного пробега λ при обычных условиях указывают на то, что эта величина много меньше характерных размеров рассматриваемой области ($\lambda \ll L$), поэтому можно воспользоваться приближенными соотношениями

$$n(z \pm \lambda) \approx n(z) \pm \frac{\partial n}{\partial z} \lambda,$$

и тогда

$$J_n = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{\partial n}{\partial z}. \quad (6.33)$$

Введем новую величину

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda, \quad (6.34)$$

которую назовем *коэффициентом диффузии*, и тогда

$$J_n = -D \frac{\partial n}{\partial z}. \quad (6.35)$$

Это уравнение носит название *уравнения диффузии*.

Зависимость коэффициента диффузии от давления обусловлена наличием параметра λ в формуле (6.34) и может быть представлена в виде

$$D \sim \frac{1}{p}.$$

Температурная зависимость коэффициента D связана с наличием в формуле (6.34) средней скорости теплового движения $\langle v \rangle$:

$$D \sim \sqrt{T}.$$

Отметим, что эта формула относится к процессу изохорического нагревания или охлаждения, в ходе которого объем, занимаемый газом, не изменяется.

6.7. Электропроводность и перенос заряда

Рассмотрим газ, часть молекул которого ионизированы, то есть имеют положительный заряд e . Если включить не очень сильное однородное электрическое поле с напряженностью \mathbf{E} , направленное вдоль оси z , то на фоне хаотического теплового движения возникнет дрейф электрических зарядов в этом направлении.

Введем *плотность потока заряда* J_q как величину заряда q , переносимого через поперечную площадку единичной величины в единицу времени. По сути речь идет о *плотности тока* в газе.

Разумно предположить, что в достаточно слабом поле

$$J_q = \sigma E_z, \quad (6.36)$$

где σ — коэффициент, получивший название *электрической проводимости* среды.

Оценим его, исходя из следующих соображений. Будем считать, что ионы, как и нейтральные молекулы, имеют среднюю скорость теплового движения

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (6.37)$$

которая в интервале комнатных температур имеет величину $\langle v \rangle \sim 5 \cdot 10^2$ м/с.

Наличие дрейфа заряда приводит к тому, что на фоне хаотического движения ионов появляется упорядоченная составляющая, средняя скорость которой $\langle u \rangle$ весьма мала и не превышает 10^{-3} м/с.

Это упорядоченное движение приводит к появлению у ионов избыточной кинетической энергии. Чтобы оценить ее, рассмотрим среднее значение величины

$$\langle (\mathbf{v} + \mathbf{u})^2 \rangle = \langle \mathbf{v}^2 \rangle + 2\langle \mathbf{v}\mathbf{u} \rangle + \langle \mathbf{u}^2 \rangle = \langle \mathbf{v}^2 \rangle + \langle \mathbf{u}^2 \rangle. \quad (6.38)$$

Здесь мы учли, что скорости \mathbf{v} и \mathbf{u} являются статистически независимыми величинами, и воспользовались теоремой об умножении вероятностей:

$$\langle \mathbf{v}\mathbf{u} \rangle = \langle \mathbf{v} \rangle + \langle \mathbf{u} \rangle = \langle \mathbf{u} \rangle,$$

поскольку $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$.

Таким образом, в результате дрейфа ионов их средняя кинетическая энергия увеличивается на величину

$$\Delta \varepsilon_k = \frac{m \langle u^2 \rangle}{2}. \quad (6.39)$$

Второе предположение заключается в следующем. Мы будем считать, что при очередном столкновении с другой молекулой ион полностью теряет эту избыточную энергию и, как говорится, стартует вновь.

В промежутках между столкновениями ион движется с постоянным ускорением

$$a = \frac{eE}{m}$$

и его скорость u при этом возрастает по закону

$$u = at = \frac{eE}{m}t.$$

Время τ , которое разделяет два последовательных столкновения, определится как

$$\tau = \frac{\lambda}{|\mathbf{v} + \mathbf{u}|} \approx \frac{\lambda}{|\mathbf{v}|} = \frac{\lambda}{v}.$$

Скорость u упорядоченного движения иона изменяется со временем так, как показано на рис. 6.10; ее максимальное значение

$$u_{\max} = \frac{eE}{m} \tau = \frac{eE\lambda}{mv}, \quad (6.40)$$

а среднее значение $\langle u \rangle$ составляет половину максимального:

$$\langle u \rangle = \frac{eE\lambda}{2mv}. \quad (6.41)$$

Таким образом, через поперечную площадку ΔS в единицу времени будет перенесен заряд

$$\Delta q = en \langle u \rangle \Delta S,$$

и тогда плотность потока заряда

$$J_q = \frac{\Delta q}{\Delta S} = en \langle u \rangle = \frac{ne^2\lambda}{2mv} E. \quad (6.42)$$

Сравнивая это выражение с формулой (6.35), получим

$$\sigma = \frac{ne^2\lambda}{2mv}. \quad (6.43)$$

Электрическая проводимость σ зависит от концентрации n ионов в газе. А не изменятся ли формулы (6.42) и (6.43), если

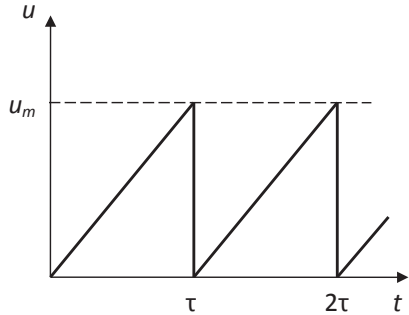


Рис. 6.10

мы начнем учитывать столкновения ионов между собой? Ответ — нет. При столкновении ионов работает закон сохранения импульса — ионы просто обмениваются импульсами и поток заряда при этом не изменится.

6.8. Ультразреженные газы

Ультразреженным называют газ, в котором средняя длина свободного пробега молекул λ превышает минимальные линейные размеры сосуда l ($\lambda \gg l$). Состояние газа в этом случае называется *вакуумом*. Надо сказать, что вакуум — понятие относительное, оно может быть даже при атмосферном давлении, если речь идет о газе в мелких порах, например, в древесине или других пористых материалах. В состоянии вакуума молекулы практически не испытывают столкновений друг с другом и свободно летают от стенки к стенке.

Высокий вакуум обладает рядом особенностей. В ультразвуреженном газе отсутствуют конвективные потоки. Нет смысла говорить о давлении газа, находящегося в одной части сосуда, на газ в другой его части, а это означает, что в газе отсутствует внутреннее трение.

Понятие теплопроводности как процесс переноса энергии от одного слоя к другому также теряет смысл — теплообмен происходит непосредственно между телами, находящимися в сосуде.

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Поместим в ультразреженный газ две пластины, имеющие температуры T_1 и T_2 ($T_1 < T_2$) (рис. 6.11). Предположим, как и ранее, что столкновения молекул газа с пластинами носят упругий характер и скорость молекулы после стол-

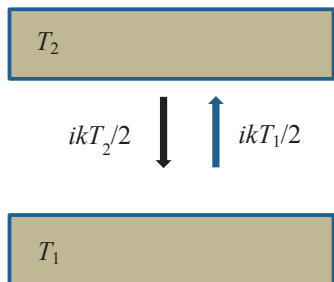


Рис. 6.11

кновения совпадает по модулю с ее скоростью до столкновения с пластиной. Это означает, что и энергия молекулы не изменилась в результате столкновения. Приходим к выводу о том, что молекулы не переносят энергию между пластинами, что противоречит опыту.

Это противоречие указывает на то, что столкновение молекулы с пластиной не является упругим. На самом деле оно происходит так: молекула на некоторое время «прилипает» к ней, а затем отлетает со скоростью, соответствующей (в среднем) температуре пластины.

Таким образом, молекула, столкнувшаяся, допустим, с верхней пластиной, приносит с собой энергию $ikT_1/2$, а уносит энергию $ikT_2/2$. То есть в результате каждого такого столкновения пластина теряет энергию $ik(T_2 - T_1)/2$.

Плотность потока молекул, падающих на пластину, описывается формулой (6.19), а плотность потока тепла J_Q между пластинами выражением

$$\begin{aligned} J_Q &= \frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k (T_2 - T_1) = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k (T_2 - T_1) \frac{m N_A}{m N_A} = \\ &= \frac{1}{6} \rho \langle v \rangle (c_v)_{\text{уд}} (T_2 - T_1). \end{aligned} \quad (6.44)$$

Полученный результат указывает на зависимость скорости передачи тепла от плотности газа, поэтому при увеличении степени откачки газа в сосуде уменьшается его теплопроводность. Этот способ применяют при создании сосудов Дьюара и обычных термосов.

В заключение отметим следующее. Уточнение, которое мы сделали, говоря о «прилипании» молекул, никоим образом не меняет результаты опытов, полученные в предыдущих параграфах, в которых мы предполагали, что удары молекул о стенки носят упругий характер. Вблизи стенки температура газа совпадает с температурой стенки, поэтому средние скоро-

сти молекулы до и после столкновения будут одинаковы, точно так же, как и при упругом ударе.

Задачи к главе 6

Задача 6.1. Азот находится при нормальных условиях. Сравнить среднее расстояние $\langle l \rangle$ между молекулами и среднюю длину λ их свободного пробега. Молекула азота имеет эффективный диаметр $d = 0,37$ нм.

Решение. При нормальных условиях 1 моль газа занимает объем $V_0 = 22,4$ л, таким образом объем, приходящийся на одну молекулу, определится как

$$V = \frac{V_0}{N_A},$$

где N_A — постоянная Авогадро.

Представим этот объем в виде куба и найдем длину его ребра, которая и даст среднее расстояние $\langle l \rangle$ между молекулами:

$$\langle l \rangle = \sqrt[3]{\frac{V_0}{N_A}} = \sqrt[3]{\frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}} = 3,34 \text{ нм.}$$

Среднюю длину λ их свободного пробега вычислим по формуле (6.15)

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} = \\ &= \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{1,41 \cdot 3,14 \cdot (0,37 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 10^5} = 62 \text{ нм.} \end{aligned}$$

Таким образом

$$\frac{\lambda}{\langle l \rangle} = 18,5.$$

Задача 6.2. В среде азота, находящегося при нормальных условиях, распространяется звуковая волна. Какова частота ν колебаний частиц среды, если длина волны λ_0 совпадает со средней длиной свободного пробега λ молекул газа?

Решение. Длина волны λ_0 связана с ее частотой соотношением

$$\lambda_0 = \frac{\nu}{\nu},$$

где ν — скорость распространения звуковой волны в среде, равная

$$\nu = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}.$$

В этом выражении γ — показатель адиабаты газа (для азота $\gamma = 1,4$), M — его молярная масса.

Тогда

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\nu}{\lambda_0} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \frac{\sqrt{2\pi d^2 p}}{kT} = \\ &= \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \frac{\sqrt{2\pi d^2 p}}{kT} \frac{N_A}{N_A} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \frac{\sqrt{2\pi d^2 p} N_A}{RT} = \\ &= \sqrt{\frac{2\gamma}{MRT}} \frac{\pi d^2 p N_A}{RT} = 5,5 \cdot 10^9 \text{ Гц.} \end{aligned}$$

Задача 6.3. В ходе процесса, протекающего в идеальном газе, коэффициент диффузии увеличился в $\beta = 4,0$ раза, а вязкость газа возросла в $\alpha = 2,0$ раза. Как при этом изменилось давление газа?

Решение. Воспользуемся формулой (6.34):

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{\sqrt{2}kT}{\pi d^2 p} \sim \frac{T^{3/2}}{p}.$$

Тогда

$$\beta = \frac{D_2}{D_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{p_1}{p_2}.$$

Как следует из соотношения (6.24),

$$\eta \sim T^{1/2},$$

и поэтому

$$\alpha = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2}.$$

Таким образом

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\alpha^3}{\beta}.$$

Задача 6.4. В идеальном газе протекает политропический процесс. При каком значении показателя политропы n будет неизменным:

- а) при коэффициенте вязкости;
- б) коэффициенте теплопроводности;
- в) коэффициенте диффузии?

Решение. Политропическим называется процесс, подчиняющийся уравнению $pV^n = \text{const}$.

Согласно соотношению (6.24) $\eta = \text{const}$ при $T = \text{const}$. Из уравнения Менделеева — Клапейрона следует, что

$$pV \sim T, \quad pV = \text{const}, \quad n=1.$$

Аналогичный вывод можно сделать и для коэффициента теплопроводности. Согласно равенству (6.31)

$$\kappa = \eta(c_V)_{\text{гд}} \sim \eta \sim T^{1/2} \sim (pV)^{1/2}.$$

Таким образом, $\kappa = \text{const}$, если будет неизменным произведение $pV = \text{const}$ ($n = 1$).

Преобразуем выражение (6.34):

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{\sqrt{2kT}}{\pi d^2 p} \sim \frac{T^{3/2}}{p} = \frac{(pV)^{3/2}}{p} = (pV^3)^{1/2}.$$

Коэффициент диффузии не меняется, если остается неизменным произведение $pV^3 = \text{const}$. Это означает, что в данном процессе показатель политропы $n = 3$.

Задача 6.5. Два параллельных диска радиусом R находятся на расстоянии h друг от друга ($h \ll R$). Один из дисков неподвижен, а второй медленно вращают с угловой скоростью ω . Диски находятся в газе, имеющем вязкость η . Чему равен момент M сил трения, действующих на вращающийся диск, относительно оси его вращения?

Решение. Представим вращающийся диск в виде множества тонких колец радиуса r и толщиной dr (рис. 6.12). На каждое из них действует сила трения, которая определяет плотность потока импульса (см. выражение (6.16)) и по второму закону Ньютона равна

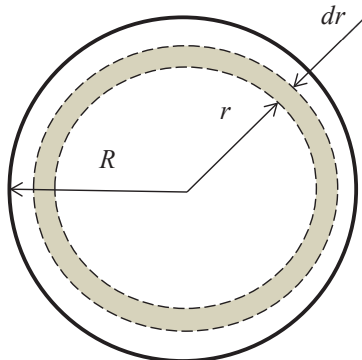


Рис. 6.12

$$dF_{\text{тр}} = J_p dS = -\eta \frac{\partial u}{\partial z} 2\pi r dr.$$

Учитывая, что величина зазора между дисками мала, производную в правой части этого выражения можно представить в виде

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u}{h} = \frac{\omega r}{h},$$

тогда

$$dF_{\text{тр}} = -\eta \frac{\omega}{h} 2\pi r^2 dr.$$

Знак минус указывает направление силы трения, в дальнейшем мы его опустим.

Момент этой силы относительно оси вращения

$$dM = dF_{\text{тр}} r = \eta \frac{\omega}{h} 2\pi r^3 dr,$$

тогда

$$M = \int_0^R \eta \frac{\omega}{h} 2\pi r^3 dr = \eta \frac{\omega}{2h} \pi R^4.$$

В заключение обратим внимание на то, что диск вращают *медленно*. Значит поток — ламинарный и турбулентность отсутствует.

Задача 6.6. Система, изображенная на рис. 6.13, состоит из трех соосных цилиндров, два из которых закреплены, а средний подвешен в точке O и совершает крутильные колебания относительно положения равновесия вокруг оси OO' . Он имеет массу m , длину l и радиус r . Его боковая поверхность равноудалена от поверхностей двух других цилиндров на расстояние

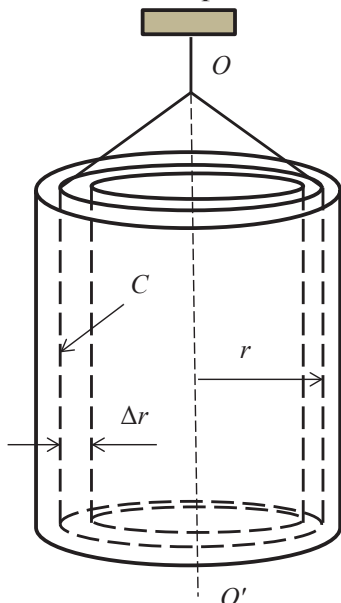


Рис. 6.13

$\Delta r \ll r$. Система находится в вязкой среде, и колебания среднего цилиндра являются затухающими с временем релаксации τ . Найти вязкость среды η .

Решение. Для описания крутильных колебаний, подчиняющихся законам вращательного движения, воспользуемся уравнением динамики вращательного движения, которое в данном случае принимает вид

$$I\ddot{\varphi} = -\gamma\varphi + M_z, \quad (*)$$

где $I = mr^2$ — момент инерции цилиндра относительно оси OO' , φ — угол поворота цилиндра относительно положения равновесия в момент времени t , γ — упругая по-

стоянная нити подвеса при ее крутильной деформации, угловое ускорение $\varepsilon = d^2\varphi/dt^2 = \ddot{\varphi}$. При крутильных колебаниях на цилиндр действует момент сил трения M_z . На единицу боковой поверхности цилиндра действует сила трения $f_{\text{тр}}$, которая связана с плотностью потока импульса (см. выражение (6.16)) и по второму закону Ньютона

$$f_{\text{тр}} = J_p = -\eta \frac{\partial u}{\partial z} \approx -2\eta \frac{v}{\Delta r} = -2\eta \frac{\omega r}{\Delta r} = -2\eta \frac{r}{\Delta r} \dot{\varphi}.$$

Тогда результирующий момент сил трения запишется как

$$M_z = (f_{\text{тр}} S) r = \left(-2\eta \frac{r}{\Delta r} \dot{\varphi} 2\pi r l \right) r = -\frac{4\eta \pi l r^3}{\Delta r} \dot{\varphi}.$$

При этом уравнение (*) принимает вид

$$mr^2 \ddot{\varphi} = -\gamma \varphi - \frac{4\eta \pi l r^3}{\Delta r} \dot{\varphi}$$

или

$$\ddot{\varphi} + \frac{4\eta \pi l r}{m \Delta r} \dot{\varphi} + \frac{\gamma}{mr^2} \varphi = 0.$$

Сопоставим это уравнение со стандартным уравнением затухающих колебаний

$$\ddot{\varphi} + 2\beta \dot{\varphi} + \omega_0 \varphi = 0,$$

учтем, что коэффициент затухания β связан с временем релаксации τ соотношением $\beta = 1/\tau$, и получим ответ:

$$\eta = \frac{m \Delta r}{2\pi r l \tau}.$$

Задача 6.7. В пространстве, заполненном гелием при нормальном давлении, расположены две параллельные пластины, расстояние между которыми $h = 50$ мм. Их температуры поддерживаются постоянными и равными $T_1 = 290$ К и $T_2 = 330$ К.

Эффективный диаметр молекул гелия $d = 0,20$ нм. Вычислить плотность теплового потока между пластинами.

Решение. Плотность теплового потока определяется формулой (6.25)

$$J_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (**)$$

в ней имеется коэффициент теплопроводности κ , вид которого определен соотношением (6.31)

$$\kappa = \eta (c_V)_{\text{уд}}.$$

В это выражение входят вязкость газа η (формула (6.23)) и удельная теплоемкость гелия $(c_V)_{\text{уд}} = 3R/2M$, M — молярная масса газа.

Тогда

$$\kappa = \left(\frac{R}{\pi} \right)^{3/2} d^2 N_A M^{1/2} \sqrt{T}.$$

Для простоты обозначим

$$\beta = \left(\frac{R}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{d^2 N_A M^{1/2}},$$

$$\kappa = \beta \sqrt{T},$$

и перепишем уравнение (**) в виде

$$J_Q dx = -\beta \sqrt{T} dT.$$

Проинтегрируем это равенство и получим ответ:

$$\int_0^h J_Q dz = -\beta \int_{T_1}^{T_2} \sqrt{T} dT,$$

$$J_Q h = -\beta \frac{2}{3} (T_2^{3/2} - T_1^{3/2}),$$

$$J_Q = -\frac{2\beta}{3h} (T_2^{3/2} - T_1^{3/2}) = -\frac{2}{3h} \left(\frac{R}{\pi} \right)^{3/2} \frac{(T_2^{3/2} - T_1^{3/2})}{d^2 N_A M^{1/2}} = -40 \text{ Вт/м}^2.$$

Знак минус в этом выражении означает, что поток тепла направлен в сторону, противоположную оси z .

Задача 6.8. Две концентрические сферы радиусами R_1 и R_2 ($R_1 < R_2$) находятся в однородной среде и имеют постоянные температуры T_1 и T_2 . Описать поле температур в пространстве между ними.

Решение. Рассмотрим сферу радиуса r , находящуюся между данными сферами (рис. 6.14). В стационарных условиях поток тепла Q через эту поверхность остается неизменным, а его направление определяется соотношением температур указанных сфер. Рассмотрим случай $T_2 > T_1$, при котором поток направлен к центру. Его величину можно представить в виде

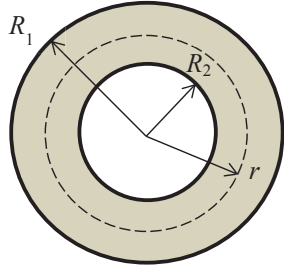


Рис. 6.14

$$Q = |J_q| 4\pi r^2 = \kappa \frac{dT}{dz} 4\pi r^2.$$

Поскольку Q — постоянная, то

$$r^2 \frac{dT}{dr} = A = \text{const},$$

$$dT = A \frac{dr}{r^2},$$

$$\int_{T_1}^T dT = \int_{R_1}^r A \frac{dr}{r^2},$$

$$T - T_1 = A \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{r} \right).$$

Вопрос в том, чему равна постоянная A . Найти ее можно легко — при $r = R_2$ $T = T_2$:

$$A = \frac{T_2 - T_1}{1/R_1 - 1/R_2} = \frac{R_1 R_2 (T_2 - T_1)}{R_2 - R_1},$$

тогда

$$T = T_1 + \frac{R_1 R_2 (T_2 - T_1)}{R_2 - R_1} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{r} \right).$$

Эта формула справедлива при любом соотношении температур: если $T_2 > T_1$, то $A > 0$, и температура среды увеличивается с ростом r , в противном случае возрастание температуры происходит в обратном направлении. Соответствующие зависимости изображены на рис. 6.15.

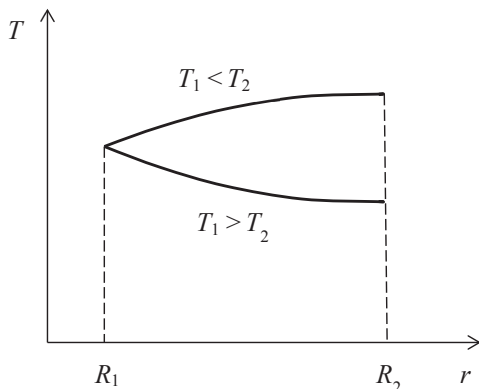


Рис. 6.15

Обратим внимание на то, что в полученное выражение не входит коэффициент теплопроводности — он не влияет на топографию теплового поля.

Задача 6.9. По прямолинейному участку проводника круглого сечения радиуса R протекает постоянный ток. Тепловая мощность, выделяемая в единице объема материала проводника, равна w . Температура, установившаяся на поверхности

проводника, — T_0 . Какова топография теплового поля $T(r)$ в проводнике, если теплопроводность материала κ ?

Решение. Представим проводник в виде множества тонких коаксиальных цилиндрических слоев и рассмотрим один из них, имеющий радиус r и толщину dr (рис. 6.16). Тепловую энергию, выделяемую веществом, находящимся в объеме этого слоя длиной l , найдем по формуле

$$dQ = w dV = w 2\pi r dr l.$$

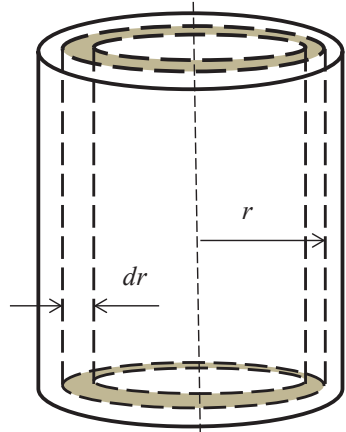


Рис. 6.16

Это тепло, которое выделяется в единицу времени как вовнутрь проводника (внутренней поверхностью этого цилиндра), так и его внешней поверхностью. Баланс тепловых потоков при этом можно описать так:

$$\begin{aligned} Q|_{r+dr} - Q|_r &= dQ, \\ 2\pi(r+dr)lJ_Q - 2\pi r l J_Q &= w 2\pi r dr l, \\ (r+dr)J_Q - rJ_Q &= wr dr. \end{aligned}$$

Левую часть этого равенства можно представить как дифференциал $d(rJ_q)$, тогда

$$\begin{aligned} d(rJ_q) &= wr dr, \\ -d\left(\kappa r \frac{dT}{dr}\right) &= d \frac{wr^2}{2}, \\ -\kappa r \frac{dT}{dr} &= \frac{wr^2}{2}. \end{aligned}$$

Проведем разделение переменных

$$-dT = \frac{w}{2\kappa} r dr,$$

проинтегрируем это равенство, получим ответ

$$-\int_T^{T_0} dT = \frac{w}{2\kappa} \int_r^R r dr,$$

$$T = T_0 + \frac{w}{4\kappa} (R^2 - r^2).$$

Из этого выражения следует, что на поверхности проводника температура равна T_0 , тогда как на его оси ($r = 0$) она достигает значения $T = T_0 + w/4\kappa$. В целом зависимость температуры от r имеет параболический вид.

Задача 6.10. В сосуде с тонкими стенками, температура которых постоянна и равна T , находится идеальный газ, начальная концентрация молекул которого n_0 . В стенке сделали малое отверстие, через которое началось истечение газа в вакуум. Найти зависимость концентрации n газа в сосуде от времени, если объем сосуда V и площадь отверстия S . Молярная масса газа M .

Решение. Здесь нам потребуется результат, полученный в разделе 2, где мы нашли частоту ν столкновений молекул с единицей поверхности стенки (формула (2.33)):

$$\nu = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle,$$

где $\langle v \rangle$ — среднее значение модуля скорости молекул газа.

Из нее следует, что за время dt через отверстие в вакуум вылетит $\nu S dt/4$ молекул, и убыль молекул в сосуде за время dt найдем из равенства

$$\begin{aligned}
 -dN &= \frac{1}{4} n \langle v \rangle S dt, \\
 -d(nV) &= \frac{1}{4} n \langle v \rangle S dt, \\
 dn &= -\frac{1}{4V} n \langle v \rangle S dt.
 \end{aligned}$$

Введем обозначение

$$\tau = \frac{4V}{S \langle v \rangle} = \frac{4V}{S} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}},$$

тогда

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{n} &= -\frac{dt}{\tau}, \\
 \int_{n_0}^n \frac{dn}{n} &= -\int_0^t \frac{dt}{\tau}, \\
 \ln \frac{n}{n_0} &= -\frac{t}{\tau}, \\
 n &= n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).
 \end{aligned}$$

Отметим, что при $t \rightarrow \infty$ $n \rightarrow 0$.

Задача 6.11. Две колбы 1 и 2, имеющие одинаковые объемы V , заполнены газами 1 и 2, имеющими одинаковые температуру и давление. Их концентрации равны n_{01} и n_{02} соответственно. Колбы соединили тонкой длинной трубкой. Как будет изменяться со временем концентрация $n_1^{(1)}$ газа 1 в первой колбе? Площадь сечения трубки S , ее длина l . Коэффициент диффузии D .

Решение. Согласно условию задачи газы 1 и 2 занимают одинаковый объем и имеют одинаковые температуру и давление. Это означает, что их концентрации также равны. Поэтому про-

цесс взаимного проникновения молекул газа будет происходить диффузионным путем.

Убыль количества молекул газа 1 в сосуде 1 в единицу времени равна потоку этих молекул через трубку

$$-\frac{dN_1}{dt} = J_1 S.$$

Воспользуемся формулой (6.35) и преобразуем правую часть этого выражения:

$$J_n = -D \frac{\partial n_1}{\partial z} = D \frac{n_1^{(1)} - n_1^{(2)}}{l}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} -\frac{dN_1}{dt} &= D \frac{n_1^{(1)} - n_1^{(2)}}{l} S, \\ -V \frac{dn_1^{(1)}}{dt} &= D \frac{n_1^{(1)} - n_1^{(2)}}{l} S. \end{aligned}$$

Концентрацию $n_1^{(2)}$ молекул первого газа во второй колбе можно представить как

$$n_1^{(2)} = n_{10} - n_1^1,$$

тогда

$$-\frac{dn_1^1}{dt} = \frac{2n_1^{(1)} - n_{10}}{Vl} DS.$$

Введем обозначение

$$\beta = 2 \frac{DS}{Vl}$$

и получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dn_1^{(1)}}{dt} + \beta n_1^1 = \frac{1}{2} \beta n_{01}.$$

Это неоднородное уравнение первого порядка, которое решается стандартными методами и приводит к выражению

$$n_1^{(1)} = \frac{n_{10}}{2} (1 + \exp(-\beta t)).$$

Отметим, что при $t \rightarrow \infty$ первый газ равномерно распределится по обеим колбам. То же самое можно сказать и о втором газе.

Задача 6.12. Тонкая, не проводящая тепло перегородка делит сосуд на две равные части — 1 и 2. Температура газа в первой половине сосуда в η раз меньше, чем во второй. В перегородке имеются два отверстия: у одного диаметр $d_1 \gg \lambda$, а у другого — $d_2 \ll \lambda$ (λ — средняя длина свободного пробега молекул). В некоторый момент большое отверстие закрывают. Как при этом изменится концентрация молекул во второй части сосуда?

Решение. Пока открыты оба отверстия, давления в обеих частях сосуда одинаковы и, значит, концентрации молекул будут отличаться в η раз:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_2, \\ n_1^0 k T_1 &= n_2^0 k T_2, \\ n_1^0 &= n_2^0 \sqrt{\eta}. \end{aligned}$$

После перекрытия большого отверстия молекулярные потоки будут проходить через малое отверстие и их равновесный баланс будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} n_1 \langle v_1 \rangle &= n_2 \langle v_2 \rangle, \\ n_1 \sqrt{T_1} &= n_2 \sqrt{T_2}, \\ n_1 &= n_2 \sqrt{\eta}. \end{aligned}$$

Общее число молекул остается неизменным, поэтому

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 &= n_1^0 + n_2^0, \\ n_2 (1 + \sqrt{\eta}) &= n_2^0 (1 + \eta), \\ \frac{n_2}{n_2^0} &= \frac{1 + \eta}{1 + \sqrt{\eta}}. \end{aligned}$$

Концентрация молекул в нагретой части сосуда возрастет.

Библиографический список

1. Валишев М. Г. Курс общей физики : учебное пособие / М. Г. Валишев, А. А. Повзнер. Санкт-Петербург : Лань, 2009. 576 с. ISBN 978-5-8114-0820-7.
2. Савельев И. В. Курс общей физики : учебное пособие для втузов. В 5 кн. Кн. 1. Механика, молекулярная физика / И. В. Савельев. Москва : Астрель : АСТ, 2003. 336 с. ISBN 5-02-014430-4.
3. Иродов И. Е. Физика макросистем. Основные законы : учебное пособие / И. Е. Иродов. Москва : Высшая школа, 2001. 208 с. ISBN 5-93208-089-2.
4. Иродов И. Е. Задачи по общей физике / И. Е. Иродов. Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2012. 432 с. ISBN 5-93208-044-2.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Макроскопические системы	4
1.1. Тепловое движение	4
1.2. Макроскопические параметры	5
1.3. Уравнение состояния	10
1.4. Степени свободы молекул	14
1.5. Внутренняя энергия идеального газа	19
Задачи к главе 1	20
Глава 2. Статистическое описание макросистем	27
2.1. Элементы теории вероятности. Функции распределения ...	27
2.2. Средние значения и флуктуации	33
2.3. Распределение Максвелла по компонентам скорости молекул	34
2.4. Следствия из распределения Максвелла	39
2.5. Распределение Максвелла по модулю скорости молекул	42
2.6. Распределение Максвелла по кинетическим энергиям	47
2.7. Опытная проверка закона Максвелла	49
2.8. Распределение Больцмана	51
2.9. Газ в однородном поле тяжести	55
2.10. Атмосфера Земли	57
2.11. Опыт Перрена	60
2.12. Система с дискретными уровнями энергии	62
Задачи к главе 2	63
Глава 3. Термодинамическое описание макросистем	78
3.1. Тепловые процессы	78
3.2. Работа газа	80
3.3. Первое начало термодинамики	82
3.4. Адиабатический процесс	84
3.5. Теплоемкость идеального газа	86
3.6. Политропические процессы	88
Задачи к главе 3	91

Глава 4. Энтропия. Второе начало термодинамики	104
4.1. Энтропия	104
4.2. Необратимость процессов со статистической точки зрения. Статистический вес состояния	107
4.3. Энтропия состояния и его статистический вес	108
4.4. Второе начало термодинамики	110
4.5. Следствие Клаузиуса	111
4.6. Тепловые двигатели. КПД теплового двигателя	113
4.7. Цикл Карно. Теоремы Карно	114
Задачи к главе 4	117
 Глава 5. Реальные газы	123
5.1. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса	123
5.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса	128
5.3. Метастабильные состояния	132
5.4. Применение метастабильных состояний	134
5.5. Параметры критического состояния вещества	138
5.6. Внутренняя энергия реального газа	141
5.7. Эффект Джоуля — Томсона	142
Задачи к главе 5	146
 Глава 6. Неравновесные макросистемы.	
Кинетика явлений переноса	150
6.1. Столкновения молекул	151
6.2. Средняя длина свободного пробега молекул	152
6.3. Вязкость и перенос импульса	158
6.4. Течение вязких сред	163
6.5. Теплопроводность и перенос энергии	165
6.6. Диффузия и перенос молекул	169
6.7. Электропроводность и перенос заряда	171
6.8. Ультразреженные газы	174
Задачи к главе 6	176
 Библиографический список	190

